

CHEM. LIBRARY

MAY 4 1922

CHEMICAL LIBRARY

MAY 4 1922

Akademie der Wissenschaften in Wien
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

Gesammelte Abhandlungen aus den Sitzungsberichten der Akademie
der Wissenschaften

42. Band, 5. Heft

(Mit 39 Textfiguren)

(Ausgegeben am 28. November 1921)

Gedruckt auf Kosten der Jerome und Margaret Stonborough-Spende

Wien, 1921

Österreichische Staatsdruckerei

In Kommission bei Alfred Hölder

Universitätsbuchhändler

Buchhändler der Akademie der Wissenschaften

Inhalt

	Seite
Kremann R. und Odelga F., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXII. Mitteilung: Die binären Systeme von Kampfer mit Phenolen. (Mit 8 Textfiguren) . . .	147
— und Strzelba H., Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIII. Mitteilung: Die binären Systeme von Carbazol, beziehungsweise Acenaphten mit Polynitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols. (Mit 8 Textfiguren)	167
— und Müller R. II, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXIV. Mitteilung: Die binären Systeme von Anthracen mit Nitroderivaten des Benzols. (Mit 10 Textfiguren)	181
— Hohl H. und Müller R. II, Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte. XXXV. Mitteilung: Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol, Nitrophenolen, Polynitrobenzolen und den Phenylendiaminen. (Mit 13 Textfiguren) . .	199
Kohn M., Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkungen der arsenigen Säure . .	221

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Kohn M. und Mendelewitsch A.,** Über die symmetrische Dibromtrimethylessigsäure und die 1, 1-Methyltrimethylencarbonsäure (1-Methylzyklopropan-carbonsäure-1). (Mit 2 Textfiguren.)
- Faltis F. und Neumann F.,** Alkaloide der Pareirawurzel. II. Das Isochondodendrin. (Mit 19 Textfiguren.)
- Skrabal A. und Raith E.,** Zur alkalischen Verseifung der Ester der beiden Äthylendicarbonsäuren.
- Späth E. und Tschelnitz E.,** Die Konstitution des Ricinins.
- Späth E.,** Über die Anhaloniumalkaloide. III. Konstitution des Anhalins.
- Späth E. und Fuchs K.,** Über die wirksamen Bestandteile der echten Cotorinde. Synthese des Cotoins.
- Späth E. und Lang N.,** Die Synthese des Laudanins.
- Grabner A.,** Über die sogenannte Rapinsäure. (Mit 1 Textfigur.)
- Zellner J.,** Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie: I. Über *Lythrum Salicaria* L.
- Nowak G. und Zellner J.,** Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. II. Über die Beerenfrüchte einiger Caprifoliaceen.
- Springer F.,** Beiträge zur vergleichenden Pflanzenchemie. III. Über *Campanula rotundifolia* L.
- Scholl R.,** Präparative Aufzeichnungen aus der Naphtalinreihe.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXII. Mitteilung

Die binären Systeme von Kampfer mit Phenolen

Von

Robert Kremann und Friedrich Odelga

Aus dem phys.-chem. Institut der Universität in Graz

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Wie aus Versuchen von R. Kremann, F. Wischo und R. Paul (Monatshefte für Chemie, 36, 911, 1905) hervorgeht, lassen sich im Zustandsdiagramm Kampfer—Phenol nur die Schmelzlinien der beiden Komponenten realisieren. Diese schneiden sich jedoch nicht in einem einfachen Eutektikum, sondern verlaufen nahezu parallel nach tiefen Temperaturen. So kommt es, daß trotz der relativ hohen Lage der Schmelzpunkte beider Komponenten bestimmte Mischungen beider Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. 20°, flüssig sind.

Ein ähnliches Verhalten zeigen im übrigen auch die Systeme von Kampfer mit anderen phenolartigen Körpern.

So erstreckt sich z. B. der Konzentrationsbereich der bei 20° C. flüssigen Mischung beim System

Kampfer—Phenol	von 24 bis 75 %	Phenol,
» —Menthol	» 53 » 74	Menthol,
» — β -Naphthol	» 32 » 42	β -Naphthol,
» —Salol	» 50 » 68	Salol,
» —Resorcin	» 56 » 75	Kampfer,
Thymol—Phenol	» 39 » 66	Phenol.

Einzelne dieser flüssigen Mischungen finden in der Therapie Verwendung, im besonderen solche von Kampfer und Phenol unter dem Namen »Chlumsky'sche Lösung«.

Während sich bei einzelnen dieser Systeme bei tieferen Temperaturen einfache Eutektika realisieren ließen, ein Zeichen, daß Kampfer mit diesen Stoffen keine Verbindungen im festen Zustande liefert, liegt bei anderen Systemen außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten, zwischen diesen ein einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagramms vor.

Zu ersteren Systemen gehören nach Pawlewski (Krakauer Akad. Ber., 1893, 379) das System Kampfer—Menthol, nach Caille (C. r., 148, 1461, 1900) das System Kampfer—Salol, sowie nach Paterno und Ampola (Gazz. chim. ital., 27, 481, 1897) das System Phenol—Thymol.

Zu den Systemen, in denen die Schmelzlinie einer Verbindung realisiert wurde, gehört nach Versuchen von Caille, N. Efremow (Journ. Russ. phys. chem. Ges., 45, 348 bis 362), sowie R. Kremann, Wischo und Paul das System Kampfer—Resorcin, das eine Verbindung der äquimolekularen Zusammensetzung aufweist.

Nach Efremow liegt auch im System Kampfer—Brenz-katechin eine äquimolare, durch einen homogenen Schmelzpunkt ausgezeichnete Verbindung vor, im System Kampfer—Hydrochinon eine durch einen Umwandlungspunkt ausgezeichnete Verbindung beider Komponenten.

Außer diesen zwei Typen von Systemen des Kampfers mit phenolartigen Körpern beobachten wir die Klasse von Systemen, die sich verhalten wie Kampfer und Phenol, wo sich zwischen den Schmelzlinien der Komponenten ein Gebiet einschaltet, in welchem keine Krystallisation der hochviskosen Schmelzen zu erzielen war.

Bei einzelnen dieser, wie im System Kampfer—Phenol, wo die Schmelzlinien im realisierten Teil bereits so verlaufen, daß ein Schneiden in einem Eutektikum als ausgeschlossen gelten darf, ist es wohl ziemlich sicher, daß in diesem Gebiet, in dem eine Krystallisation nicht zu erzielen war, im stabilen Gleichgewicht die Schmelzlinie einer Verbindung beider Komponenten vorliegt, die jedoch mangels an Keimen derselben und langsamer Krystallisationsgeschwindigkeit in den hochviskosen Schmelzen nicht zur Abscheidung kommt.

In anderen Fällen, wie z. B. in dem von R. Kremann, Wischo und Paul untersuchten System β -Naphtol—Kampfer, wo die Schmelzlinien der Komponente bei extrapolatorischer Verlängerung zu einem Schnittpunkt führen, ist der gleiche Schluß auf das Vorliegen eines nicht realisierbaren Astes der Schmelzlinie einer Verbindung natürlich ebenso möglich, vielleicht auch aus später zu erörternden Gründen wahrscheinlich, jedoch nicht unbedingt sicher, denn in diesen Fällen ist es möglich, daß infolge der geringen Krystallisationsgeschwindigkeit in den hochviskosen Schmelzen auch

die Krystallisation der reinen Komponenten trotz Anwesenheit von Impfkeimen praktisch nicht mehr in Erscheinung tritt.

Um nun Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der in den erwähnten Fällen als wahrscheinlich anzunehmenden Verbindungen ziehen zu können, haben wir es unternommen, die Zustandsdiagramme des Kampfers mit einer Reihe in dieser Hinsicht nicht untersuchter Derivate des Phenols aufzunehmen, in der Erwartung, daß einzelne dieser Stoffe im binären System, beziehungsweise deren allfällige Verbindungen mit Kampfer sich durch eine größere Krystallisationsgeschwindigkeit auszeichnen und gestatten würden, die Zustandsdiagramme vollständig aufzunehmen.

Wir dachten hier zunächst an die Mononitrophenole. Wie aus den Figuren 1 und 2 ersichtlich, verhalten sich jedoch sowohl *p*-, wie *m*-Nitrophenol Kampfer gegenüber ganz analog wie Phenol. Es lassen sich im Zustandsdiagramm wieder nur die Schmelzlinien von Kampfer, beziehungsweise der beiden Nitrophenole realisieren, die auch hier steil nach tiefen Temperaturen derart abfallen, daß ein Schnitt derselben in einem einfachen Eutektikum der beiden Komponenten nicht zu erwarten ist. Ähnlich wie im System Kampfer—Phenol werden wir schließen dürfen, daß in dem Gebiet von 59 bis 69, beziehungsweise 60 bis 69% Kampfer, in welchem keine Krystallisation, weder mit Impfkeimen der Komponenten noch mit solchen der Verbindung Resorcin—Kampfer zu erzielen war, im stabilen Gleichgewicht die Schmelzlinien einer Verbindung von Kampfer mit den beiden Nitrophenolen vorliegt.

Eine weitere Stütze für eine solche Annahme möchten wir in dem Verhalten des Systems Kampfer—*o*-Nitrophenol sehen. Es ist bekannt, daß von den drei isomeren Nitrophenolen in fast allen untersuchten Fällen, in denen *m*- und *p*-Nitrophenol mit einer zweiten Komponente Verbindungen geben, es das *o*-Nitrophenol infolge sterischer Valenzbehinderung nicht tut. Es ist also a priori zu erwarten, daß *o*-Nitrophenol mit Kampfer keine Verbindung liefert, wenn dies bei *m*- und *p*-Nitrophenol, wie wir annehmen wollen, der Fall ist. Ist nun die Tatsache, daß in den Systemen Kampfer mit *m*- und *p*-Nitrophenol das Ausbleiben der Krystallisation in den erwähnten Konzentrationsgebieten auf die Existenz einer Verbindung zurückzuführen, deren Keime uns fehlen, und die eine zu geringe Krystallisationsgeschwindigkeit aufweist, so ist zu erwarten, daß, wenn diese Überlegung richtig ist, im System *o*-Nitrophenol—Kampfer, wo wir also nach obigem keine Verbindung erwarten dürfen, die durch Bildung von Verbindungen entstehenden Hemmnisse für die Krystallisation fortfallen und demgemäß das Zustandsdiagramm vollständig auszuarbeiten sein würde.

Es müßte demnach in diesem Falle aus den beiden sich in einem eutektischen Punkte schneidenden Schmelzlinien der beiden Komponenten bestehen. Das Zutreffen aller dieser Überlegungen zeigt in der Tat auch das in Fig. 3 dargestellte Zustandsdiagramm dieses Systems.

Ein ganz analoges Verhalten zeigen auch die in den Figuren 4 und 5 dargestellten Zustandsdiagramme von Kampfer mit Dinitrophenol und Pikrinsäure. In beiden Fällen lassen sich die Schmelzlinien der Komponenten bis zu deren eutektischen Punkten, sowie auch die diesen entsprechenden sekundären eutektischen Haltzeiten realisieren. Es geben also weder Pikrinsäure noch Dinitrophenol mit Kampfer Verbindungen im festen Zustande. Bezüglich des Verhaltens des Kampfers den Nitrophenolen gegenüber läßt sich also zusammenfassend sagen, daß Kampfer wie mit Phenol auch mit *p*- und *m*-Nitrophenol Verbindungen zu bilden scheint, während er mit *o*-Nitrophenol infolge sterischer Valenzbehinderung bei diesem Körper keine Verbindung liefert.

Eine weitere Einführung von elektronegativierenden Nitrogruppen hebt im Gegensatz zu anderen analogen Fällen die Neigung des Kampfers zur Bildung von Verbindungen auf, wie z. B. 1, 2, 4-Dinitro- und Trinitrophenol gegenüber.

Wir haben im weiteren die Zustandsdiagramme von Brenzkatechin und Hydrochinon, sowie von Pyrogallol mit Kampfer untersucht in der Hoffnung, daß im Hinblick auf die günstigen Erfahrungen mit dem System Kampfer—Resorcin auch in diesem Falle sich das Zustandsdiagramm unter Realisierung der einer allfälligen Verbindung beider Stoffe entsprechenden Schmelzlinie wird vollständig aufnehmen lassen. Diese Versuche wurden durchgeführt, bevor wir von der Arbeit Efremows Kenntnis hatten.

Letzteres gelang uns denn in der Tat auch, und zwar in den Systemen Kampfer—Pyrogallol und Kampfer—Brenzkatechin durch Impfen mit Keimen der Verbindung Resorcin—Kampfer innerhalb des kritischen viskosen Gebietes. So sieht man in den Figuren 6 und 7, daß in den genannten zwei Systemen zwischen die Schmelzlinien der beiden Komponenten, die ähnlich wie beim System Phenol—Kampfer steil abfallen und bei extrapolatorischer Verlängerung zu einem Schnitt im eutektischen Punkte nicht führen, sich ein neuer Ast des Zustandsdiagramms einschiebt, der der primären Krystallisation einer Verbindung des Kampfers mit Brenzkatechin, beziehungsweise Pyrogallol entspricht. Was die Zusammensetzung dieser Verbindung anbelangt, so nimmt nach unseren Versuchen, im Gegensatz zu Efremow, der eine äquimolare, homogen schmelzende Verbindung findet, 1 Molekül Brenzkatechin 2 Moleküle Kampfer auf, und Pyrogallol scheint 3 Moleküle Kampfer aufzunehmen. Einerseits ist es ganz verständlich, daß die Zahl der aufgenommenen Moleküle Kampfer der Anzahl der vorhandenen OH-Gruppen entspricht. Auffällig ist dies immerhin, da gerade in der *o*-Stellung des Brenzkatechins und Pyrogallols anderen Stoffen, z. B. Aminen gegenüber sich die einzelnen OH-Gruppen in ihrer Valenzbetätigung sterisch behindern, so daß in den gebildeten Verbindungen meist weniger Moleküle der zweiten Komponente aufgenommen werden, als OH-Gruppen vorhanden sind. In solchen Fällen betätigen sich eben beide OH-Gruppen der Dioxybenzole

erst, wenn sie sich in *m*-, beziehungsweise *p*-Stellung befinden. Kampfer gegenüber scheinen sich aber die Dioxybenzole gerade umgekehrt zu verhalten, und die OH-Gruppen scheinen sich in ihrer valenzbetätigenden Wirkung gegenseitig zu unterstützen, und dies um so mehr, je näher sie sich einander befinden. Denn Brenzkatechin nimmt 2, Pyrogallol 3 Mole Kampfer auf.

Im Resorcin ist nur noch eine OH-Gruppe wirksam, indem von ihm nur 1 Mol Kampfer aufgenommen wird. Diese Abnahme der Wirksamkeit der beiden OH-Gruppen mit steigender Entfernung im Molekül findet nach unseren Versuchen ihre ergänzende Bestätigung im Verhalten des Hydrochinons Kampfer gegenüber, wo, wie Fig. 8 es zeigt, sich keine Verbindung abscheidet, wohl aber ein realisierbares Eutektikum beider Komponenten vorliegt. Das von Efremow beobachtete Auftreten eines Umwandlungspunktes, haben wir nicht realisieren können. Es hat also den Anschein, als ob Kampfer gegenüber die OH-Gruppen der Dioxybenzole in ihrer Valenzbetätigung sich gegenseitig unterstützen würden, wenn sie sich in unmittelbarer Nähe befinden, in weiter Entfernung aber geradezu schwächen würden.

Bezüglich der Verbindungsfähigkeit des Kampfers selbst geht aber aus vorliegenden Untersuchungen hervor, daß dieser ein gelockertes Valenzzentrum aufweisen dürfte. Demgemäß ist anzunehmen, daß die Zusammensetzung der vermuteten Verbindungen des Kampfers mit Phenol, *m*- und *p*-Nitrophenol die äquimolekulare sein dürfte.

Experimenteller Teil.

1. Die Systeme der Nitrophenole mit Kampfer.

Die Versuchsergebnisse mit den Systemen Kampfer mit *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure sind in den Tabellen I bis V wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 5 graphisch dargestellt.

Wie man sieht, läßt sich in den Systemen Kampfer—*m*-Nitrophenol und Kampfer—*p*-Nitrophenol die Schmelzlinie von *m*-, beziehungsweise *p*-Nitrophenol von 0 bis 59, beziehungsweise 0 bis 60%, die Schmelzlinie von Kampfer nur je von 100 bis 69% Kampfer verfolgen.

Die Schmelzlinien verlaufen in dem mittleren Konzentrationsgebiete so steil nach abwärts, daß bei ihrer entsprechenden Verlängerung ein Schnitt in einem eutektischen Punkt nicht zu erwarten ist. Im zwischenliegenden Konzentrationsgebiete von 59, beziehungsweise 60% Kampfer ließ sich aus den hochviskosen Schmelzen weder durch Impfen mit Keimen von Kampfer, noch *m*-, beziehungsweise *p*-Nitrophenol, noch mit solchen der Verbindung Resorcin—Kampfer eine Krystallisation erzielen. Es liegt also zweifelsohne in

diesem Gebiete eine neue Krystallart, eine Verbindung beider Stoffe als Bodenkörper vor. In dem System von Kampfer mit *o*-Nitrophenol, 1, 2, 4-Dinitrophenol und Pikrinsäure lassen sich die Schmelzlinien der beiden Komponenten bis zum Eutektikum realisieren. Die Lage des Eutektikums ist in den drei Systemen die folgende:

Im System

- Kampfer—*o*-Nitrophenol bei 15° und 54% Kampfer,
 » —1, 2, 4-Dinitrophenol bei 67° und 61% Kampfer,
 » —Pikrinsäure bei 71° und 60% Kampfer.

Es liegen also in diesen drei Systemen keinerlei Verbindungen vor. Bemerkenswert ist noch, daß in den bezüglichen Systemen die Schmelzlinien von Dinitrophenol und Pikrinsäure S-Form zeigen, sich also durch Inflexionspunkte auszeichnen.

Tabelle I.

System Kampfer—*m*-Nitrophenol.

a) Menge: *m*-Nitrophenol 4·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	4·000	0·0	94·8°
0·100	4·100	2·4	94·2
0·238	4·238	5·6	93·5
0·426	4·426	9·6	92·0
0·714	4·714	15·2	90·2
1·054	5·054	20·9	88·0
1·285	5·285	24·3	86·2
1·640	5·640	29·1	84·0
2·032	6·032	33·7	80·5
2·409	6·409	37·6	75·8
2·677	6·677	40·1	73·2
3·061	7·061	43·3	70·0

Zu Tabelle I.

b) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·092	3·092	97·0	169·0
0·207	3·207	93·5	158·0
0·364	3·364	89·2	138·5
0·656	3·656	82·1	102·0
0·890	3·890	77·1	60·0
1·072	4·072	73·7	31·0
1·164	4·164	72·0	— 1
1·348	4·348	69·0	— 1
1·695	4·695	63·9	— 1
2·109	5·109	58·7	12·0
2·474	5·474	54·8	39·0
2·653	5·643	53·1	44·0
2·838	5·838	51·4	48·0
3·649	6·649	45·1	66·0

¹ Auch bei starker Unterkühlung war trotz Impfens keine Krystallisation zu erzielen.

c) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
1·000	4·000	75·0	52·0°
1·242	4·242	70·7	10·0
1·352	4·352	68·9	—10·0
1·461	4·461	67·2	— 1
1·634	4·634	64·7	— 1
1·784	4·784	62·7	— 1
1·894	4·894	61·3	— 1

¹ Auch bei starker Unterkühlung war trotz Impfens keine Krystallisation zu erzielen.

Tabelle II.

System Kampfer — *p*-Nitrophenol.a) Menge: *p*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	112·5°
0·153	3·153	4·9	110·0
0·313	3·313	9·5	106·5
0·714	3·714	19·2	99·0
1·068	4·068	26·3	90·7
1·238	4·238	29·2	87·5
1·446	4·446	32·5	83·0
1·849	4·849	38·1	75·0
1·915	4·915	39·0	73·0
2·088	5·088	41·0	—
2·148	5·148	41·7	67·5
2·228	5·228	42·6	66·5
2·325	5·325	43·7	63·0
2·716	5·716	47·5	56·0
2·964	5·964	49·7	49·5

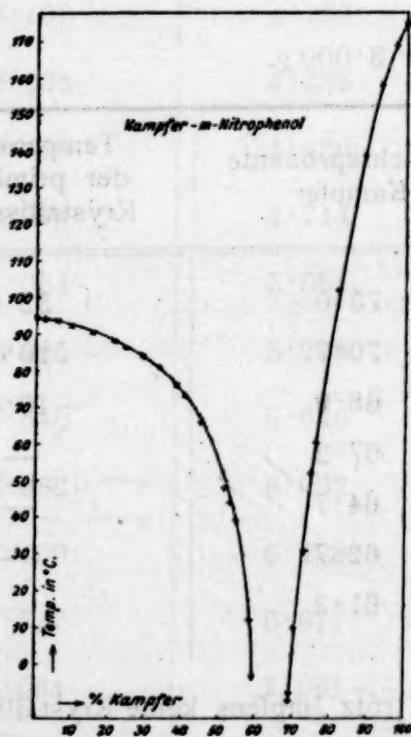


Fig. 1.

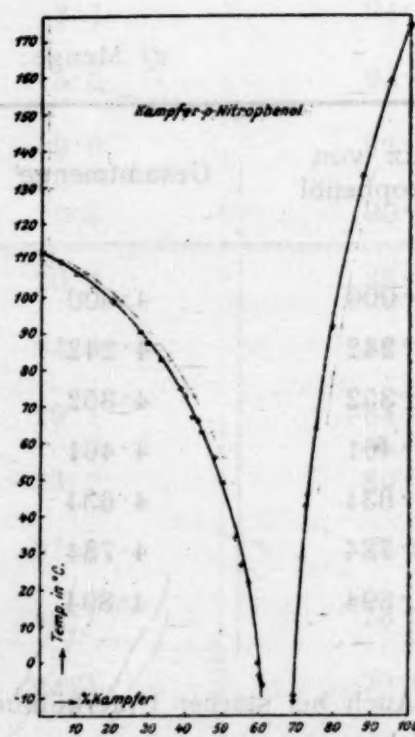


Fig. 2.

Zu Tabelle II.

b) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·173	3·173	94·6	159·0
0·452	3·452	86·9	133·0
0·764	3·764	79·7	92·0
1·086	4·086	73·4	46·0
1·305	4·305	69·7	— 1
1·565	4·565	65·7	— 1
1·903	4·903	61·2	— 1
2·168	5·168	58·1	— 1
2·648	5·648	53·1	34·0
1·000	4·000	75·0	64·0°
1·133	4·133	72·6	43·0
1·349	4·349	69·0	— 9·0
1·629	4·629	64·8	— 1
1·775	4·775	62·8	— 1
2·029	5·029	59·7	— 4·0
2·077	5·077	59·1	0·0
2·304	5·304	56·6	+22·0
2·490	5·490	54·6	27·0

¹ In diesem Intervall war trotz starker Unterkühlung und Impfen keine Krystallisation zu erzielen.

c) Menge: *p*-Nitrophenol 2·490 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
3·735	6·225	60·0	—5·0° ¹
3·805	6·295	60·4	—6·0 ¹
4·002	6·492	61·6	— 2
4·036	6·526	61·8	— 2
4·176	6·666	62·6	— 2
4·343	6·833	63·6	— 2
4·596	7·086	64·9	— 2
4·925	7·415	66·4	— 2
5·112	7·602	67·2	— 2
5·334	7·824	68·2	— 2
5·500	7·990	68·8	— 2

¹ Es krystallisiert primär *p*-Nitrophenol.

² In diesem Intervall war trotz starker Unterkühlung und Impfen mit Keimen der Verbindung Resorcin—Kampfer keine Krystallisation zu erzielen.

Tabelle III.
System Kampfer—*o*-Nitrophenol.

a) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	44·5°
0·236	3·236	7·3	42·0
0·404	3·404	11·9	40·0
0·549	3·549	15·5	38·5
0·801	3·801	21·1	35·5
0·997	3·997	24·9	33·5
1·381	4·381	31·5	30·0

b) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·133	3·133	95·8	165·0
0·310	3·310	90·6	151·0
0·480	3·480	86·2	139·0
0·735	3·735	80·3	119·0
0·847	3·847	78·0	110·0
0·947	3·947	76·0	102·0
1·351	4·351	68·9	75·0
1·571	4·571	65·6	62·0
1·935	4·935	60·8	42·0
2·274	5·274	56·9	26·0
2·388	5·388	55·7	17·0
2·614	5·614	53·4	16·0
2·791	5·791	51·8	17·0 ¹
3·154	6·154	48·7	18·7
3·457	6·457	46·5	20·5
3·745	6·745	44·5	22·0
4·800	7·600	39·5	25·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 14·5°

Tabelle IV.
System Kampfer—1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrophenol 2·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	110·5°
0·043	2·043	2·1	109·0
0·159	2·159	7·4	105·5
0·306	2·306	13·3	102·0
0·442	2·442	18·1	100·0
0·651	2·651	24·5	95·5 ¹
0·961	2·961	32·4	92·5
1·183	3·183	37·1	89·5
1·471	3·471	42·4	87·0 ¹
1·806	3·806	47·5	82·5
2·292	4·292	53·4	79·0 ²
2·915	4·915	59·3	71·5 ²
2·992	4·992	59·9	70·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·5°
² „ „ „ „ 67·0°

b) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·066	3·066	97·7	171·2
0·228	3·228	92·9	161·0
0·406	3·406	88·1	149·5
0·675	3·675	81·5	133·0
0·996	3·996	75·0	111·5 ¹
1·366	4·366	68·6	92·0 ²
1·806	4·806	62·4	71·0 ³
2·028	5·028	59·6	69·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 55·0° (stark unterkühlt).
² „ „ „ 57·0° (stark unterkühlt).
³ „ „ „ 67·0°

Tabelle V.

System Kampfer—Pikrinsäure.

a) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·143	3·143	95·5	169·0
0·387	3·387	88·5	155·0
0·743	3·743	80·2	132·0
1·178	4·178	71·8	104·0
1·648	4·648	64·5	84·0
1·948	4·948	60·6	71·0
2·296	5·296	56·6	80·0
2·686	5·686	52·7	85·5 ¹
3·190	6·190	48·5	89·0 ¹
3·821	6·821	44·0	93·3
4·511	7·511	39·9	96·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 70·0°

b) Menge: Pikrinsäure 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	122·5°
0·122	3·122	3·9	119·0
0·209	3·209	6·5	117·0
0·354	3·354	10·6	113·5
0·593	3·593	16·5	110·0 ¹
0·725	3·725	19·5	107·5 ²
1·031	4·031	25·6	104·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 70·0°² „ „ „ „ 71·0°

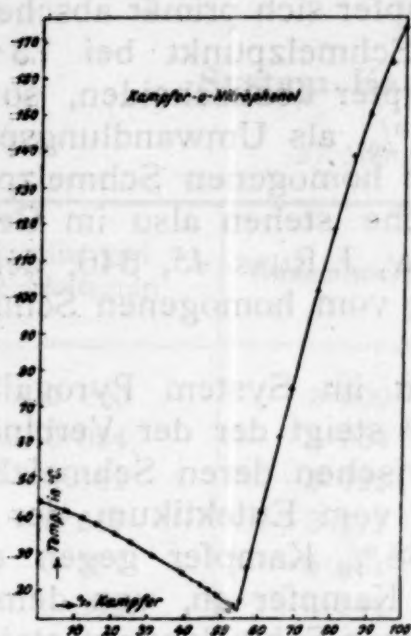


Fig. 3.

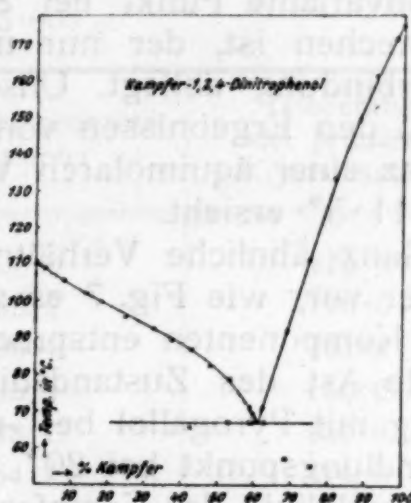


Fig. 4.

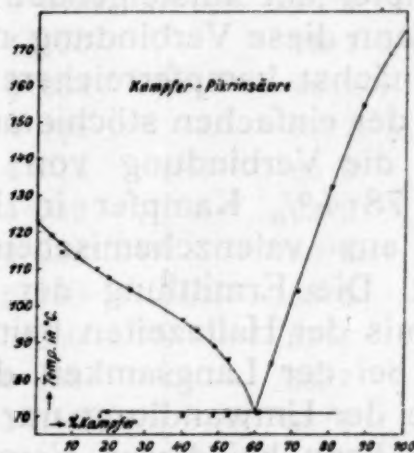


Fig. 5.

2. Die binären Systeme von Kampfer mit Polyoxybenzolen.

Die Versuchsergebnisse mit den hier untersuchten Systemen von Kampfer mit Brenzkatechin, Pyrogallol und Hydrochinon sind in den folgenden Tabellen VI bis VIII wiedergegeben und in den Figuren 6 bis 8 graphisch dargestellt.

Wie man im besonderen aus Fig. 6 sieht, schiebt sich im System Kampfer—Brenzkatechin zwischen die nach der Mitte des Systems steil und nahezu parallel abfallenden Schmelzlinien der beiden Komponenten ein dritter einer Verbindung beider entsprechender Ast des Schmelzdiagrammes ein, der vom Eutektikum der Verbindung bei 0° und 61% Kampfer gegen ein Maximum bei 73% Kampfer und +8° ansteigt. Von diesem Konzentrations-temperaturpaar steigt die Schmelzlinie von Kampfer steil an.

Da der Zusammensetzung einer Verbindung von 2 Mol Kampfer und 1 Mol Brenzkatechin ein Gehalt von 73·5% Kampfer entspricht, dürfen wir annehmen, daß diese Verbindung im Kon-

zentrationbereich von 61 bis 73 % Kampfer sich primär abscheidet; knapp bevor jedoch ihr homogener Schmelzpunkt bei 73·5 % Kampfer erreicht wird, beginnt sie Kampfer abzuscheiden, so daß der nonvariante Punkt bei 8° und 73 % als Umwandlungspunkt anzusprechen ist, der nur unweit vom homogenen Schmelzpunkt der Verbindung abliegt. Unsere Versuche stehen also im Gegensatz zu den Ergebnissen von Efremow, J. Russ. 45, 346, der die Existenz einer äquimolaren Verbindung vom homogenen Schmelzpunkt 11·5° ersieht.

Ganz ähnliche Verhältnisse liegen im System Pyrogallol—Kampfer vor, wie Fig. 7 es zeigt. Hier steigt der der Verbindung beider Komponenten entsprechende, zwischen deren Schmelzlinien liegende Ast des Zustandsdiagrammes vom Eutektikum der Verbindung mit Pyrogallol bei +7° und 68 % Kampfer gegen einen Umwandlungspunkt bei 20° und 72 % Kampfer an, von dem aus die Schmelzlinie des Kampfers nach dessen Schmelzpunkt steil ansteigt. Da die Zusammensetzung der Verbindung 2 Kampfer. 1 Pyrogallol mit 70·8 % Kampfer am aufsteigenden Ast der Schmelzlinie der Verbindung liegt, kann diese Verbindung nicht als Bodenkörper vorliegen, sondern die nächst kampferreichere Verbindung.

Bei Bevorzugung der einfachen stöchiometrischen Verhältnisse kommt da vor allem die Verbindung von 3 Mole Kampfer mit 1 Mol Pyrogallol mit 78·4 % Kampfer in Betracht, welche Zusammensetzung auch aus valenzchemischen Überlegungen ihre Wahrscheinlichkeit hat. Die Ermittlung der genauen Zusammensetzung aus den Maximis der Haltezeiten beim Umwandlungspunkt versagt hier natürlich bei der Langsamkeit der Umwandlung, die die thermischen Effekte der Umwandlung nur ganz undeutlich zum Ausdrucke bringt. Man kann bei diesen Versuchen zufrieden sein, wenn man eine Krystallisation überhaupt, beziehungsweise mit solcher Präzision erzielen kann, daß sich die Temperatur des Auftretens, beziehungsweise Verschwindens der ersten Krystalle ermitteln läßt.

Im besprochenen System, wie im System Kampfer—Brenzcatechin ließ sich die Krystallisation im Intervall, in dem die bezüglichen Verbindungen als Bodenkörper vorlagen, überhaupt nur erzielen durch Impfen mit der scheinbar isomorphen, leicht erhältlichen Verbindung Kampfer—Resorcin.

Im System Hydrochinon—Kampfer schließlich lassen sich, wie im besonderen Fig. 8 es zeigt, die Schmelzlinien der Komponenten bis zu deren Eutektikum bei 44° und 73 % Kampfer realisieren. Die sekundären eutektischen Haltepunkte sinken infolge von Krystallisationsverzögerung bereits in unmittelbarer Nähe des Eutektikums rasch nach tieferen Temperaturen und entziehen sich alsbald überhaupt der Beobachtung. Während Efremow aus seinem Zustandsdiagramm auf die Existenz einer äquimolaren, durch einen Umwandlungspunkt ausgezeichneten Verbindung schließt, konnten von uns irgendwelche Anzeichen für die Existenz einer Verbindung nicht gefunden werden.

Tabelle VI.
System Kampfer—Brenzkatechin.

a) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·054	3·054	98·2	170·0
0·122	3·122	96·1	161·5
0·217	3·217	93·2	150·0
0·381	3·381	88·7	131·6
0·542	3·542	84·7	110·0
0·864	3·864	77·6	54·0
0·942	3·942	76·1	43·0
1·016	4·016	74·7	26·0
1·127	4·127	72·7	— 1
1·233	4·233	70·9	— 1
1·430	4·430	67·7	— 1
1·614	4·614	65·0	— 1
1·742	4·742	63·3	— 1
1·936	4·936	60·8	— 1
2·130	5·130	58·5	25·0
2·250	5·250	57·1	32·0
2·498	5·498	54·7	38·5
2·646	5·646	53·1	44·0
2·869	5·869	51·1	52·0
3·082	6·082	49·3	56·5
3·569	6·569	45·7	68·0
3·884	6·884	43·6	71·0

¹ Bei dieser Versuchsreihe konnte trotz starker Unterkühlung keine Krystallisation erzielt werden. Die Schmelzen waren stark viskos.

b) Menge: Kampfer 1·950 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
1·050	3·000	65·0	6·0°
1·122	3·072	63·5	4·0
1·225	3·175	61·3	0·0
1·315	3·265	59·6	12·0
1·398	3·348	58·2	25·5

Zu Tabelle VI.

c) Menge: Kampfer 3·200 g.

Zusatz von Brenzkatechin	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·800	4·000	80·0	73·5°
0·944	4·144	77·2	50·0
1·080	4·280	74·8	31·0
1·149	4·349	73·6	26·0
1·207	4·407	72·6	8·5
1·303	4·503	71·1	8·5
1·353	4·553	70·3	8·5
1·451	4·651	68·8	8·5
1·533	4·733	67·6	7·0
1·697	4·897	65·3	6·5
1·763	4·963	64·5	4·0
1·887	5·087	62·9	— ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 0·0°

d) Menge: Brenzkatechin 2·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	102·5°
0·298	2·298	13·0	97·5
0·548	2·548	21·5	92·0
0·716	2·716	26·4	88·5
0·876	2·876	30·5	85·5
1·046	3·064	34·7	81·5
1·240	3·240	38·3	76·5

Tabelle VII.
System Kampfer — Pyrogallol.

a) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·102	3·102	96·7	165·0
0·222	3·222	93·1	153·0
0·374	3·374	88·9	137·0
0·622	3·622	82·8	115·0
0·754	3·754	79·9	88·0
0·876	3·876	77·4	75·0
0·951	3·951	75·9	61·0
1·030	4·030	74·4	53·0
1·122	4·122	72·8	39·0 ¹
1·202	4·202	71·4	19·0
1·255	4·255	70·5	15·5
1·516	4·516	66·4	13·0
1·980	4·980	60·2	47·0
2·422	5·422	55·3	69·0
2·780	5·780	51·9	79·0
3·322	6·322	47·5	89·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 20·0°

b) Menge: Pyrogallol 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	126·0°
0·204	3·204	6·4	124·2
0·564	3·564	15·8	119·5
0·690	3·690	18·7	118·3
0·825	3·825	21·6	117·1
0·982	3·982	24·7	115·2
1·377	4·377	31·5	110·5
1·748	4·748	36·8	104·0
2·188	5·188	42·2	98·0

Tabelle VIII.
System Kampfer—Hydrochinon.

a) Menge: Kampfer 3·000 g.

Zusatz von Hydrochinon	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	175·0°
0·120	3·120	96·2	161·0
0·252	3·252	92·3	147·0
0·365	3·365	89·2	132·0
0·603	3·603	83·3	106·0
0·774	3·774	79·5	81·0
0·880	3·880	77·3	64·5
1·023	4·023	74·6	32·0
1·163	4·163	72·1	52·0 ¹
1·218	4·218	71·1	69·0 ²
1·366	4·366	68·7	79·0
1·652	4·652	64·5	103·0 ³
1·898	4·898	61·2	110·0
2·134	5·134	58·4	118·1
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0°			
² „	„	„	39·0°
³ „	„	„	32·0°

b) Menge: Hydrochinon 3·000 g.

Zusatz von Kampfer	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Kampfer	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	169·0°
0·219	3·219	6·8	165·0
0·459	3·459	13·3	161·5
0·674	3·674	18·3	158·0
0·960	3·960	24·2	153·5
1·339	4·339	30·9	151·0
1·657	4·657	35·6	146·0
2·001	5·001	40·0	143·5
2·471	5·471	45·2	139·0
2·967	5·967	49·7	133·0
3·259	6·259	52·1	126·0
3·775	6·775	55·7	124·0

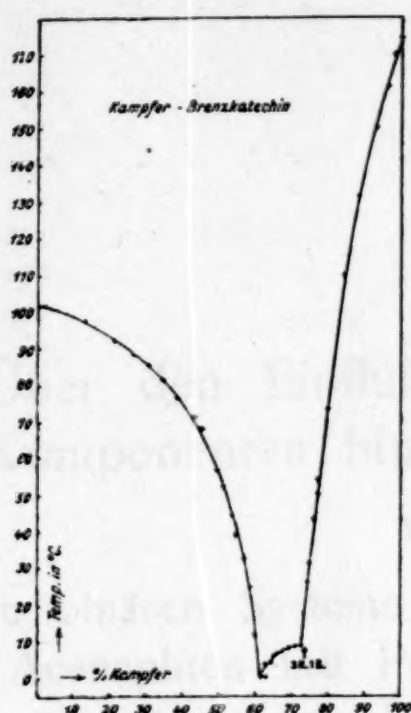


Fig. 6.

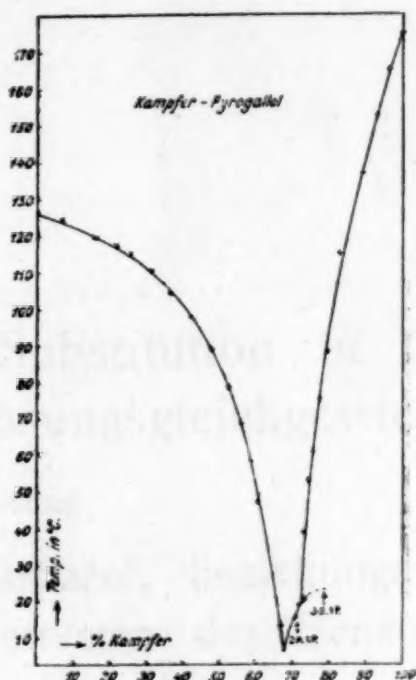


Fig. 7.

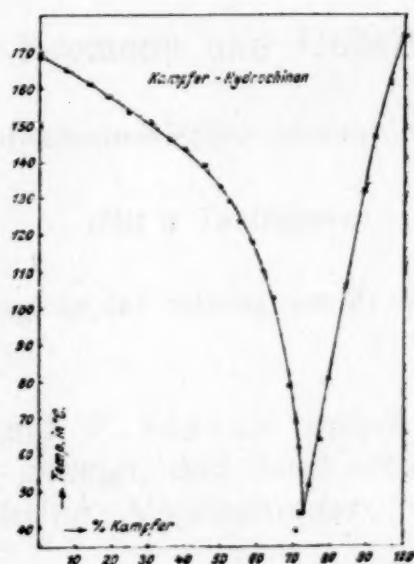


Fig. 8.



D

Zus
wer
Eut

und
liefe
Ver

der
Pik
für

Zus
den
unt
der
Sch

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXIII. Mitteilung

Die binären Systeme von Carbazol, beziehungsweise Acenaphten mit Polynitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols

Von

Robert Kremann und Hubert Strzelba

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 8 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

R. Kremann und F. Slovak haben durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen gezeigt, daß das Carbazol mit ein- und mehrwertigen Phenolen keine Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika liefert.

Das gleiche ist der Fall bei den Systemen der Mononitrophenole und 1, 2, 4-Dinitrophenol einerseits, Carbazol andererseits. Hingegen liefert Trinitrophenol (Pikrinsäure) mit Carbazol eine äquimolekulare Verbindung.

Wir dürfen aus diesem Befunde schließen, daß die Träger der Verbindungsfähigkeit Carbazol gegenüber die Nitrogruppen der Pikrinsäure sind und die OH-Gruppen Carbazol gegenüber an und für sich inert sind.

Es schien uns daher von Interesse, durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen die Verbindungsfähigkeit von Carbazol mit den Dinitro- und Trinitroderivaten des Benzols und Toluols zu untersuchen, um zu sehen, bei welcher Zahl von Nitrogruppen der zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande nötige Schwellenwert der totalen Affinität der Komponenten dieser Systeme

erreicht wird, beziehungsweise zu untersuchen, ob im Falle des Systems Pikrinsäure—Carbazol für die Bildung der Verbindung die drei Nitrogruppen allein genügend wirksam sind, oder aber erst durch Beeinflussung der im allgemeinen elektronegativer wirkenden, nach obigem an und für sich gegen Carbazol inerten OH-Gruppe zur Bildung der Verbindung Pikrinsäure—Carbazol befähigt werden.

Im letzteren Falle wäre zu erwarten, daß auch Trinitrobenzol und Trinitrotoluol mit Carbazol einfache Eutektika liefern. Wie aus den Figuren 1 und 4 hervorgeht, gibt Carbazol mit keinem der drei isomeren Dinitrobenzolen, sowie mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol Verbindungen im festen Zustande, sondern einfache Eutektika.

Stoffe mit zwei Nitrogruppen weisen also Carbazol gegenüber noch nicht den zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande nötigen Schwellenwert der totalen Affinität auf. Hingegen liefert, wie Fig. 5 es zeigt, Carbazol mit *s*-Trinitrobenzol eine homogen schmelzende, äquimolekulare Verbindung; d. h. bei Anwesenheit von drei Nitrogruppen ist bereits der zur Bildung einer Verbindung nötige Schwellenwert der totalen Affinität Carbazol gegenüber erreicht, auch ohne allfällige Wirksamkeit einer weiteren OH-Gruppe im Molekül, im Sinne obiger Ausführungen bezüglich der Verbindungsfähigkeit von Pikrinsäure Carbazol gegenüber.

Auch mit Trinitrotoluol gibt, wie Fig. 6 es zeigt, Carbazol eine Verbindung. Diese zeichnet sich jedoch nur durch einen Umwandlungspunkt aus, d. h. ihre Dissoziation im Schmelzfluß muß eine erheblich größere sein. Wir dürfen also schließen, daß durch Einführung der elektropositivierenden CH_3 -Gruppe, eventuell unter Einbeziehung allfälliger sterischer Einflüsse, die Wirksamkeit der NO_2 -Gruppen geschwächt erscheint, d. h. also die totale Affinität der Komponenten im System

s-Trinitrobenzol—Carbazol

größer ist als im System

α -Trinitrotoluol—Carbazol.

R. Kremann und O. Haas haben durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen (Monatshefte für Chemie, 40, 189, 1919) festgestellt, daß Acenaphten gegenüber Nitroderivaten des Benzols sich ganz analog verhält wie das Naphtalin.

Es gibt, wie Naphtalin, mit Pikrinsäure, 1, 2, 4-Dinitrophenol äquimolekulare Verbindungen mit den Mononitrophenolen einfache Eutektika.

Wie das Naphtalin gibt Acenaphten mit 1, 2, 4-Dinitrotoluol und *m*-Dinitrobenzol äquimolekulare Verbindungen, mit *o*-Dinitrobenzol ein einfaches Eutektikum.

Nur *p*-Dinitrophenol gegenüber verhält sich Acenaphten anders als Naphtalin, indem es mit diesem ein einfaches Eutektikum,

Naphtalin mit *p*-Dinitrobenzol hingegen eine äquimolekulare Verbindung liefert, was die Verfasser auf eine um geringes verminderte Affinität des Acenaphtens zurückführen. Zur Vervollständigung der Reihe dieser Untersuchungen haben wir die Zustandsdiagramme des Acenaphtens mit Trinitrobenzol und Trinitrotoluol aufgenommen.

Bei der sonstigen Analogie mit Naphtalin war zu erwarten, daß Acenaphten mit diesen beiden Trinitroderivaten des Benzols beziehungsweise Toluols Verbindungen liefern würde, was denn auch aus den in den beiden Figuren 7 und 8 wiedergegebenen Zustandsdiagrammen hervorgeht.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme mit Carbazol.

Die in den Figuren 1 bis 4 wiedergegebenen Zustandsdiagramme der Systeme von Carbazol mit den drei isomeren Dinitrobenzolen, beziehungsweise 1, 2, 4-Dinitrotoluol sind aus den in den Tabellen I bis IV wiedergegebenen Versuchsergebnissen konstruiert.

Wie man sieht, liegen in allen vier Systemen nur die Schmelzlinien der reinen Komponenten vor, die sich in eutektischen Punkten schneiden.

Das Eutektikum liegt im System:

Carbazol— <i>o</i> -Dinitrobenzol	bei 107°	und 15 % Carbazol,
» — <i>m</i> -Dinitrobenzol »	72° »	13 % »
» — <i>p</i> -Dinitrobenzol »	143° »	34 % »
» —1, 2, 4-Dinitrobenzol	bei 62°	und 11 % Carbazol.

Die Versuchsergebnisse mit dem System Trinitrobenzol—Carbazol, die in Fig. 5 graphisch dargestellt und in Tabelle V wiedergegeben sind, zeigen, daß außer den Schmelzlinien der reinen Komponenten ein dritter durch ein Maximum bei 203° und rund 56 % Trinitrobenzol gehender, eine Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vorliegt.

Die Zusammensetzung dieser homogen, unter relativ geringer Dissoziation schmelzender Verbindung entspricht der äquimolekularen, indem sich für eine solche ein Gehalt von 56 % Trinitrobenzol berechnet.

Ihr Eutektikum mit Carbazol liegt bei 44 % Trinitrobenzol und 195°, mit Trinitrobenzol bei 120° und zirka 97·5 % Trinitrobenzol, wie sich aus dem Schnittpunkt der bezüglichen Löslichkeitslinien ergibt.

Tabelle I.

System Carbazol—*o*-Dinitrobenzol.a) Menge: *o*-Dinitrobenzol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	116·0°
0·070	3·070	97·7	118·5
0·250	3·250	92·3	112·5
0·430	3·480	87·5	109·0
0·660	3·660	82·0	120·0
0·810	3·810	78·7	130·0
1·000	4·000	75·0	140·0
1·180	4·180	71·8	148·0
1·570	4·570	65·8	161·0
1·925	4·925	60·9	172·0
2·320	5·320	56·4	178·0
2·690	5·690	52·7	186·0
3·620	6·620	45·3	197·0

b) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	236·0°
0·240	3·240	7·4	232·0
0·330	3·330	9·9	230·0
0·580	3·580	16·2	226·0
0·790	3·790	20·8	223·0
0·940	3·940	23·8	220·5
1·200	4·200	29·0	215·5
1·570	4·570	34·4	210·0
1·870	4·870	39·4	204·5
2·330	5·330	43·7	199·5

Tabelle II.

System Carbazol—*m*-Dinitrobenzol.

a) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	236·0°
0·100	3·100	3·4	234·5
0·330	3·330	9·9	230·0
0·560	3·560	15·7	225·0
0·955	3·955	24·2	217·0
1·340	4·340	30·9	209·0
2·040	5·040	40·5	198·0

b) Menge: Dinitrobenzol 2·500 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	88·0°
0·240	2·740	91·3	77·0 ¹
0·380	2·880	86·8	75·1 ¹
0·550	3·050	82·0	94·5
0·890	3·390	73·8	125·0
1·310	3·810	65·6	150·0
1·640	4·140	60·4	161·5
1·990	4·490	55·7	169·5
2·460	4·960	50·4	181·0
3·330	5·830	42·9	194·0
5·350	8·350	35·9	202·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 73·0°

Tabelle III.

System Carbazol—*p*-Dinitrobenzol.a) Menge: *p*-Dinitrobenzol 3·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	171·5°
0·100	3·100	96·8	170·0
0·330	3·330	90·1	166·5
0·480	3·480	86·2	163·5
0·835	3·835	78·1	155·5
1·120	4·120	72·8	148·5
1·330	4·330	69·3	146·0
1·680	4·680	64·1	148·5
1·910	4·910	61·6	156·5
2·380	5·380	55·8	168·5
3·020	6·020	49·8	183·0
3·430	6·430	46·7	190·5

b) Menge: Carbazol 3·000 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	236·0°
0·220	3·220	6·8	235·0
0·630	3·630	17·3	229·5
0·790	3·790	20·8	227·0
1·450	4·450	32·6	206·0
2·140	5·140	41·6	200·0
2·620	5·620	46·6	188·5

Tabelle IV.

System Carbazol—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Menge: Carbazol 5·000 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	0·0	236·0°
0·555	5·555	10·0	230·0
1·250	6·250	20·0	222·0
2·143	7·143	30·0	212·0
3·333	8·333	40·0	197·0
4·286	9·286	46·2	186·0
5·000	10·000	50·0	179·0

Menge: Carbazol 5·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	68·0°
0·122	5·122	97·6	67·5
0·314	5·314	94·1	65·5
0·555	5·555	90·0	63·0
0·681	5·681	88·0	66·0
1·071	6·071	84·0	91·5
1·250	6·250	80·0	105·0
1·315	6·315	76·0	118·0
2·143	7·143	70·0	136·0
2·429	7·429	67·3	140·0
3·064	8·064	62·0	154·0
3·333	8·333	60·0	159·0
4·157	9·457	54·6	171·0

Tabelle V.

System Carbazol—Trinitrobenzol 1 : 3 : 5.

a) Menge: Trinitrobenzol 5·000 g.

Zusatz von Carbazol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	5·000	100·0	122·0°
0·190	5·190	96·3	126·0
0·340	5·340	93·6	136·0
0·570	5·570	89·8	154·0
0·780	5·780	86·5	165·0
1·040	6·040	83·1	171·0
1·440	6·440	77·6	182·0
1·970	6·970	71·7	189·0
2·440	7·440	67·2	195·0

Menge: Trinitrobenzol 2·500 g

1·375	3·875	64·0	198·0°
1·720	4·220	59·2	202·0
2·050	4·550	54·9	203·0
2·690	5·190	48·2	198·0
3·180	5·680	44·0	195·0
3·810	6·310	39·6	200·0
4·450	6·950	35·6	205·0

b) Menge: Carbazol 3·000 g

Zusatz von Trinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	236·0°
0·330	3·330	9·9	228·0
0·600	3·600	16·7	224·0
1·305	4·305	30·2	210·0
1·690	4·690	36·0	205·0

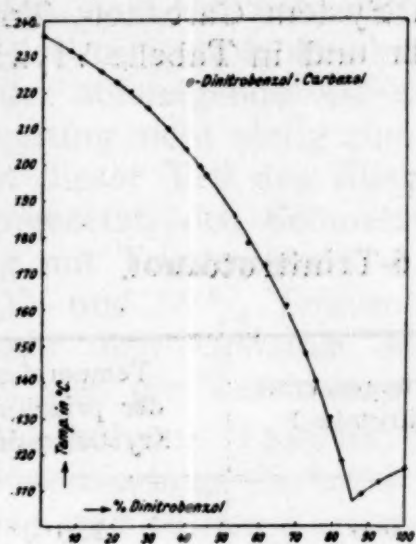


Fig. 1.

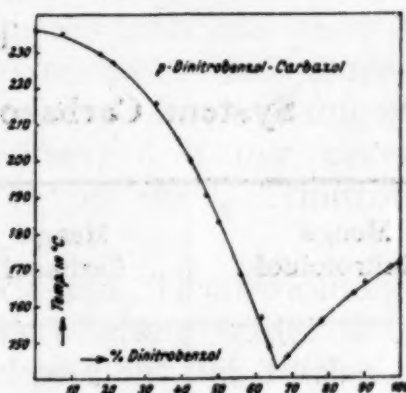


Fig. 3.

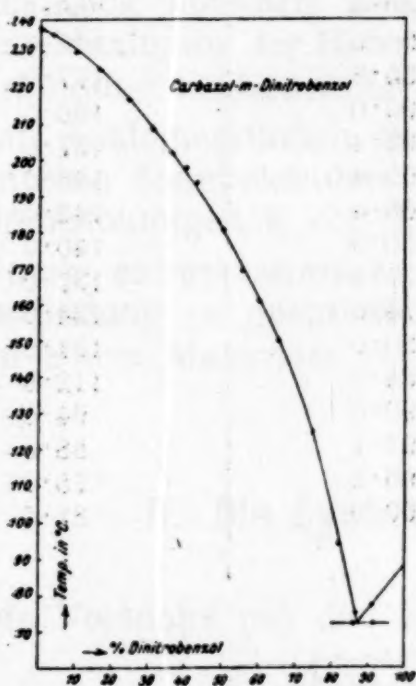


Fig. 2.

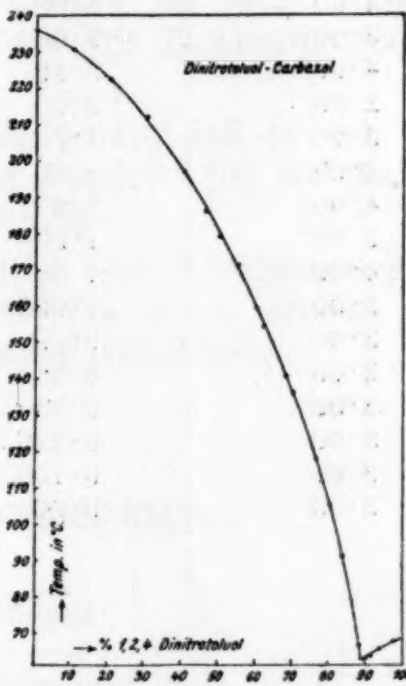


Fig. 4.

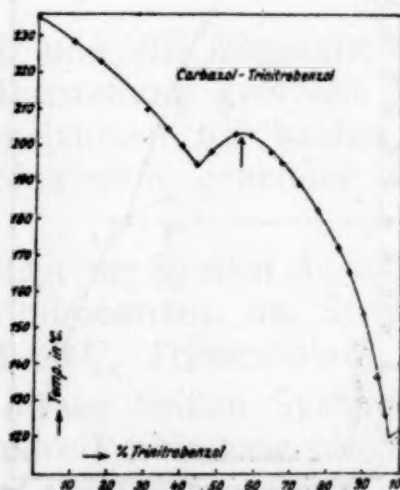


Fig. 5.

Die Versuchsergebnisse mit dem System Carbazol—Trinitrotoluol sind in Fig. 6 graphisch dargestellt und in Tabelle VI wiedergegeben.

Tabelle VI.
System Carbazol—1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol.

Menge Trinitrotoluol	Menge Carbazol	Gewichtsprocente Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0.00	3.00	0.0	236.0°
0.33	3.00	10.0	232.0
0.75	3.00	20.0	226.0
1.30	3.00	30.0	216.0
4.50	3.00	40.0	206.5
3.00	3.00	50.0	190.0
4.00	3.16	55.8	177.0
2.00	3.00	60.0	166.5
3.00	1.703	63.4	157.0
3.00	1.60	67.4	146.0
4.00	1.85	68.4	142.0
3.00	1.29	70.0	140.0
4.00	1.60	71.4	137.0
3.00	1.055	74.0	134.0
3.00	0.75	80.0	121.0
3.00	0.565	84.2	112.0
3.00	0.33	90.0	94.0
3.00	0.295	91.1	88.0
3.00	0.150	95.2	75.0
3.00	0.00	100.0	81.5

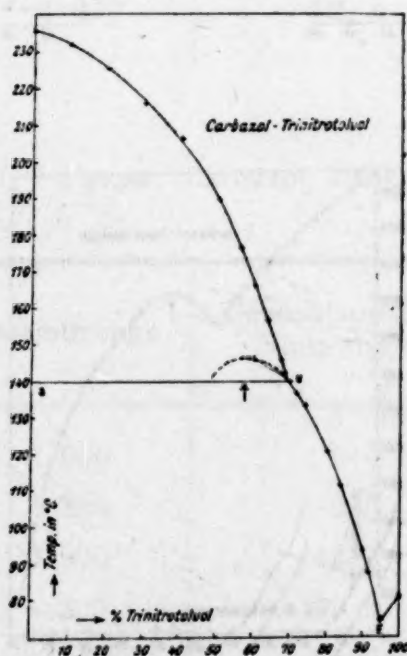


Fig. 6.

Man sieht deutlich, daß nach Überschreitung des Eutektikums *E* auf der trinitrotoluolreicheren Seite bei 75° und 95 % Trinitrotoluol der aufsteigende Ast der Schmelzlinie bei extrapolatorischer Verlängerung nicht stetig zum Schmelzpunkt des Carbazols ansteigt, sondern dieser Teil des Zustandsdiagrammes sich aus zwei Ästen zusammensetzt, den Schmelzlinien des Carbazols und einer Verbindung mit Trinitrotoluol, die sich in einem Umwandlungspunkt bei 140° und 69 % Trinitrotoluol schneiden; d. h. nur unterhalb 140° und über Gehalten der Schmelze von 69 % Trinitrotoluol scheidet sich die Verbindung primär ab.

Bei höherer Temperatur und geringem Trinitrotoluolgehalt krystallisiert primär Carbazol und die Verbindung bildet sich aus Schmelze und festem Carbazol im Gleichgewicht bei 140°.

Doch erfolgt diese Reaktion so langsam, daß die ihr entsprechenden längs *a U* zu erwartenden thermischen Effekte nicht zum Ausdruck kommen. Demgemäß erscheint es nicht möglich, aus dem Maximum der Haltzeiten bei 140° die Zusammensetzung der Verbindung nachzuweisen.

Aus Analogiegründen dürfen wir annehmen, daß es sich auch hier um eine äquimolekulare Verbindung handelt, für welche sich ein Trinitrotoluolgehalt von 57.7 % berechnet.

Durch extrapolatorische Verlängerung der Löslichkeitskurve der Verbindung — gestrichelte Kurve in Fig. 6 — gelangt man auch zu einem Maximum bei dieser Zusammensetzung.

II. Die Systeme von Acenaphten.

Die Versuche mit den beiden Systemen

Acenaphten—*s*-Trinitrobenzol

und

Acenaphten— α -Trinitrotoluol

sind in den Tabellen VII und VIII mitgeteilt und in den Figuren 7 und 8 zur graphischen Darstellung gebracht. In beiden Fällen liegt neben den beiden Schmelzlinien der beiden reinen Komponenten ein dritter durch ein Maximum gehender Ast des Zustandsdiagrammes vor.

Dieses Maximum liegt im System Acenaphten—Trinitrobenzol bei 161° und 58 % Trinitrobenzol, im System Acenaphten—Trinitrotoluol bei 112° und 60 % Trinitrotoluol.

Es liegt also in diesen beiden Systemen je eine homogen schmelzende äquimolekulare Verbindung vor, für die sich ein Gehalt von 58 % Trinitrobenzol, beziehungsweise 59.6 % Trinitrotoluol berechnet.

Tabelle VII.

System Acenaphten—Trinitrobenzol 1:3:5.

a) Menge: Acenaphten 2·500 g.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	95·0°
0·150	2·650	5·6	89·0
0·220	2·720	8·1	87·5
0·310	2·810	11·0	96·5
0·580	3·080	18·8	118·5
0·660	3·160	20·9	124·5
0·730	3·230	22·6	128·0
0·940	3·440	27·3	138·5
1·060	3·560	29·8	142·0
1·200	3·700	32·3	145·5
1·360	3·860	35·2	148·0
1·600	4·100	39·1	153·5
2·020	4·520	44·5	157·0

b) Menge: Trinitrobenzol 2·500 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·0	2·500	100·0	122·0
0·150	2·650	94·3	114·5
0·250	2·750	90·9	125·0
0·450	2·950	84·8	141·0
0·670	3·170	78·9	149·5
1·040	3·540	70·6	156·0
1·430	3·930	63·6	159·0
1·630	4·130	60·5	160·0
1·990	4·490	55·7	160·0
2·270	4·770	52·4	160·0
3·110	5·610	44·6	157·0

Tabelle VIII.

System Acenaphten — Trinitrotoluol 1:2:4:6.

a) Menge: Trinitrotoluol 2·500 g.

Zusatz von Acenaphten	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	100·0	82·0°
0·210	2·710	92·3	73·0
0·254	2·754	90·4	76·5
0·450	2·950	84·8	88·0
0·610	3·110	80·8	95·0
0·710	3·210	77·9	99·0
1·025	3·525	70·9	107·5
1·337	3·837	65·3	111·0
1·650	4·150	60·2	111·8
2·080	4·580	54·6	110·5
2·340	4·840	51·7	108·5
2·660	5·160	46·5	105·5

b) Menge: Acenaphten 2·500 g.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	95·0°
0·200	2·700	7·4	89·0
0·257	2·757	13·6	85·0
0·565	3·065	18·6	81·5 ¹
0·835	3·135	22·8	86·0
1·060	3·560	29·8	92·3
1·620	4·120	39·3	100·5
2·700	5·200	51·9	109·0

¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

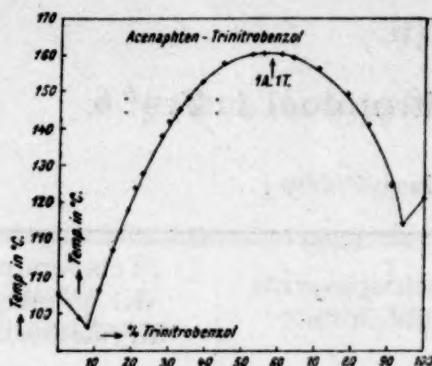


Fig. 7.

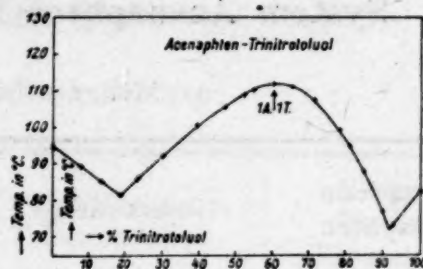


Fig. 8.

Die Existenz einer äquimolekularen Verbindung von Trinitrotoluol und Acenaphten hat im übrigen Buguet, Cr. 149, 857, 1909, erwiesen, ohne Wiedergabe des vollständigen Zustandsdiagrammes. Das Eutektikum von Acenaphten mit der Verbindung 1 Acenaphten .1 Trinitrobenzol liegt bei 8 % Trinitrobenzol und 87°, das der Verbindung mit Trinitrobenzol bei 94 % Trinitrobenzol und 115°.

Das Eutektikum von Acenaphten mit der Verbindung 1-Acenaphten.1-Trinitrotoluol liegt bei 18 % Trinitrotoluol und 81°, das dieser Verbindung und Trinitrotoluol bei 92 % Trinitrotoluol und 72°.

Beide Verbindungen zeichnen sich also durch ein weit ausgedehntes Existenzgebiet ihrer primären Krystallisation aus.

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXIV. Mitteilung

Die binären Systeme von Anthracen mit Nitroderivaten des Benzols

Von

Robert Kremann und Robert Müller II

Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 10 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Es ist eine bekannte Tatsache, daß mehrkernige Kohlenwasserstoffe der aromatischen Reihe mit Nitroderivaten des Benzols Verbindungen im festen Zustande geben, infolge der Betätigung der Restvalenzen beider Komponenten. Hiezu ist die Erreichung eines bestimmten Schwellenwertes des Affinitätsunterschiedes beider Komponenten nötig, der in erster Linie vom Unterschied der Heteropolarität beider Komponenten abhängt.

Diese Einflüsse wurden im besonderen von R. Kremann und Rodinis in der II. Mitteilung dieser Folge (Monatshefte für Chemie, 27, 125, 1906) durch Aufnahme von Zustandsdiagrammen in den Systemen von Naphtalin mit Nitrokörpern, späterhin in gleicher Weise für die Systeme derselben Nitrokörper mit Benzol (R. Kremann, Monatshefte für Chemie, 29, 863), mit Phenanthren (Monatshefte für Chemie, 29, 836), Fluoren der Berichte (Wien, Akad. der Wiss. 120, II, 6329, 1911), mit Acenaphten XX. Mitteilung, R. Kremann und O. Haas, Monatshefte für Chemie, 40, 189, 1919), Triphenylmethan (XXXI. Mitteilung) und Diphenylmethan (XXX. Mitteilung) untersucht.

In der folgenden Übersicht sind die Fälle, in denen ein einfaches Eutektikum vorliegt, durch V bezeichnet, die Bildung von Verbindungen durch das Molekularverhältnis ihrer Komponenten gekennzeichnet, wobei sich die erste Zahl auf die Kohlenwasserstoffe beziehen.

	Anthracen	Diphenylmethan	Triphenylmethan	Phenanthren	Fluoren	Acenaphthen	Naphtalin	Benzol
Nitrobenzol	—	—	—	—	—	—	V	V
<i>p</i> -Nitrotoluol	—	—	—	—	—	—	V	—
<i>o</i> -Dinitrobenzol	V	—	—	V	V	V	V	V
<i>m</i> - »	V	—	—	V	V	1 : 1	1 : 1	V
<i>p</i> - »	V	—	—	V	V	V	1 : 1	V
β-Trinitrobenzol . . .	1 : 1	—	—	1 : 1	2 : 3	1 : 1	1 : 1	—
Dinitrotoluol 1, 2, 4.	V	—	—	V	V	V	1 : 1	V
» 1, 3, 5.	—	—	—	—	—	—	1 : 1	—
» 1, 3, 4.	—	—	—	V	—	—	V	V
» 1, 2, 6.	—	—	—	V	—	—	V	V
α-Trinitrotoluol	V	—	—	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1	—
Phenol	—	V	V	—	—	—	V	V
<i>o</i> -Nitrophenol	V	V	V	—	—	V	V	—
<i>m</i> - »	1 : 1	V	V	—	—	V	V	—
<i>p</i> - »	V	V	V	—	—	V	V	—
1, 2, 4-Dinitrophenol	V	—	—	V	V	1 : 1	1 : 1	—
Pikrinsäure	1 : 1	V	V	—	1 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1

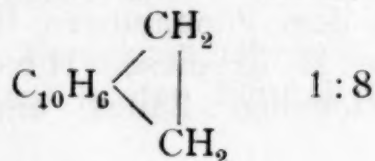
Die kräftigsten Restvalenzen stellt Nitrokörpern scheinbar das Naphtalin zur Verfügung, indem dieses sowohl mit *m*- und *p*-Dinitrobenzol, als mit *m*- und *p*-Nitrophenol äquimolekulare Verbindungen liefert.

Die Tatsache, daß die beiden *o*-substituierten Isomeren, das *o*-Dinitrobenzol und das *o*-Nitrophenol keine Verbindung sondern einfache Eutektika liefern, haben R. Kremann und O. Rodinis l. c. durch eine durch die *o*-Stellung bedingte sterische Valenzbehinderung erklärt.

Diese ist auch die Ursache, weshalb von den Dinitrotoluolen bloß das 1, 2, 4- und 1, 3, 5-Isomere äquimolekulare Verbindungen, das 1, 2, 6- und 1, 3, 4-Isomere einfache Eutektika liefern.

Einführung einer Nitrogruppe in die genannten Dinitroderivate, beziehungsweise Nitrophenole erhöhen den Unterschied der Heteropolarität, so daß Trinitrobenzol, α -Trinitrotoluol, 1, 2, 4-Dinitrophenol, sowie Pikrinsäure mit Naphtalin äquimolekulare Verbindungen von erheblich geringerem Dissoziationsgrad im Schmelzfluß geben.

Von den übrigen aromatischen Kohlenwasserstoffen verhält sich nur das dem Naphtalin ganz analoge Acenaphten

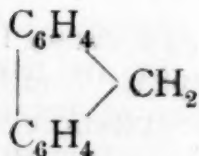


in seiner Verbindungsfähigkeit den obgenannten Nitrokörpern analog.

Eine kleine auf geringere Affinität deutende Exaltation liegt nur *p*-Dinitrobenzol gegenüber vor, indem dieses mit Acenaphten ein einfaches Eutektikum gibt, mit Naphtalin jedoch eine äquimolekulare Verbindung. Die übrigen Kohlenwasserstoffe zeigen jedoch eine erheblich geringere Neigung zur Bildung von Verbindungen mit Nitrokörpern. Weder Benzol, noch Phenantren,



noch Fluoren



geben mit den untersuchten Dinitrobenzolen, beziehungsweise Dinitrotoluolen und Mononitrophenolen Verbindungen. Solche liegen wohl vor im System Acenaphten—Dinitrophenol, nicht mehr in den Systemen Fluoren—Dinitrophenol und Phenanthren—Dinitrophenol, dagegen in den Systemen dieser Kohlenwasserstoffe mit Trinitroderivaten, wie Trinitrobenzol, Trinitrotoluol und Pikrinsäure.

Diphenylmethan und Triphenylmethan geben selbst nicht mehr mit der von allen Nitrokörpern affinsten Pikrinsäure Verbindungen im festen Zustande. Zu bemerken ist noch, daß die Verbindung im System Fluoren—*s*-Trinitrobenzol in ihrer Zusammensetzung 2 Fluoren.3 Trinitrobenzol von dem hier vorliegenden Normaltypus der äquimolekularen Verbindung abweicht. Man kann also die obgenannten Kohlenwasserstoffe in der folgenden Reihe abnehmender Affinität Nitrokörpern gegenüber ordnen:

Naphtalin,
Acenaphten,
Phenanthren, Benzol,
Fluoren,
Triphenylmethan, Diphenylmethan.

Es schien uns der Vervollständigung halber von Interesse, das Verhalten des Anthracens obgenannten Nitrokörpern gegenüber durch Aufnahme der einschlägigen Zustandsdiagramme zu studieren, vor allem um die allgemein interessante Feststellung vorzunehmen, ob Mehrkernigkeit die Einzelaaffinität der Kohlenwasserstoffe stetig erhöht, oder beim zweikernigen Naphtalin ein Optimum in dieser Hinsicht vorliegt.

Die Erfahrung mit dem Phenanthren läßt zur letzten Ansicht hinneigen. Doch könnte ja in dieser Hinsicht dem Phenanthren infolge seines konstitutionellen Baues eine Sonderstellung zukommen.

Die Verbindungsfähigkeit von Anthracen und Pikrinsäure ist schon aus präparativen Versuchen bekannt und hat die Existenz einer äquimolekularen Verbindung der Eine von uns durch Aufnahme des Zustandsdiagrammes (Wiener Sitzungsber., 113, II, 61013, 1909) bestätigen können.

Aus den in den folgenden Figuren 1 bis 6 wiedergegebenen Zustandsdiagrammen ist zu ersehen, daß Anthracen mit Dinitrobenzolen, sowie mit 1,2,4-Dinitrotoluol nur einfache Eutektika liefert. Ein gleiches ist der Fall mit α -Trinitrotoluol und nur mit *s*-Trinitrobenzol gibt Anthracen eine äquimolekulare Verbindung. Von diesem Gesichtspunkte wäre das Anthracen also noch weniger geeignet zur Bildung von Verbindung mit Nitrokörpern als das Phenanthren, ja selbst als das Fluoren.

Es würde also das Anthracen dem letzten Platz in obiger Reihe vor dem Di- und Triphenylmethan entsprochen haben. Dagegen scheint Anthracen Nitrophenolen gegenüber in seiner Affinität sich nur wenig von Phenanthren und Fluoren zu unterscheiden, indem es wie diese beiden, wie die Figuren 7, 8 und 10 es zeigen, weder mit *o*- und *p*-Nitrophenol, auch nicht mit 1,2,4-Dinitrophenol, sondern erst mit Pikrinsäure eine äquimolekulare Verbindung liefert. Eine Exaltation, die auf eine höhere Affinität, als Phenanthren und Fluoren sie zeigen, hindeutet, weist das Anthracen *m*-Nitrophenol gegenüber auf, indem, wie Fig. 9 es zeigt, beide Stoffe zu einer äquimolekularen Verbindung zusammentreten.

Das heißt, in seiner Affinität liegt das Anthracen ziemlich nahe dem Phenanthren und Fluoren. Wir dürfen also sagen, daß in der Atom-, beziehungsweise Kernordnung des Naphtalins unter den obgenannten Kohlenwasserstoffen die optimalsten Bedingungen geschaffen sind für die Betätigung von Restvalenzen, Nitroderivaten des Benzols gegenüber.

Experimenteller Teil.

I. Die Systeme von Anthracen mit Dinitro-, beziehungsweise Trinitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols.

Die einschlägigen Versuchsergebnisse sind in den Tabellen I bis VI wiedergegeben und in den Figuren 1 bis 6 zur graphischen Darstellung gebracht.

Wie man sieht, liegen in den Systemen von Anthracen mit *o*-, *m*- und *p*-Dinitrobenzol, 1, 2, 4-Dinitrotoluol und α -Trinitrotoluol keine Verbindungen vor, sondern einfache Eutektika der folgenden Lage: Im System:

Anthracen— <i>o</i> -Dinitrobenzol		bei 110° und 12·5% Anthracen.		
»	— <i>m</i> —	»	84	» 8
»	— <i>p</i> —	»	146	» 35
»	—1, 2, 4-Dinitrotoluol	»	66	» 9
»	— α -Trinitrotoluol	»	75	» 6

Im System Anthracen—*s*-Trinitrobenzol liegt außer den Schmelzlinien der Komponenten, wie es im besonderen Fig. 5 zeigt, ein einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten entsprechender, durch ein Maximum bei 165° gehender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Denn das Maximum liegt bei der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung, für die sich ein Gehalt von 56·5% Anthracen berechnet.

Das Eutektikum der Verbindung mit *s*-Trinitrobenzol liegt bei 4% und 112°, mit Anthracen bei 51% Anthracen und 162°.

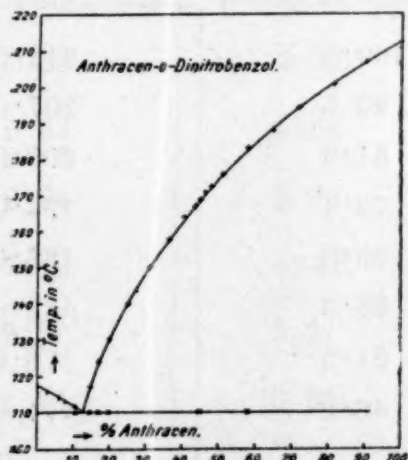


Fig. 1.

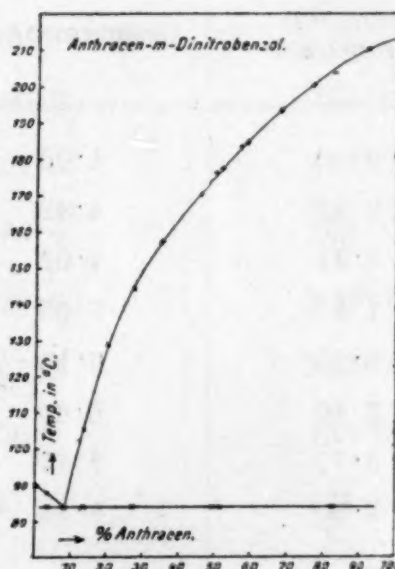


Fig. 2.

Tabelle I.
System Anthracen—*o*-Dinitrobenzol.

a) Menge: Dinitrobenzol 4·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	4·00	0·0	117·0°
0·10	4·10	2·4	115·5
0·26	4·26	6·1	114·0
0·33	4·33	7·4	112·8 ¹
0·46	4·46	10·3	111·5
0·58	4·58	12·7	110·0
0·70	4·70	14·9	117·0 ¹
0·82	4·82	17·0	124·0 ¹
1·02	5·02	20·3	130·0 ¹
1·36	5·36	25·4	140·0
1·81	5·81	31·1	150·0
2·32	6·32	36·7	158·0
2·73	6·73	40·6	164·0
3·07	7·07	43·4	177·0
3·27	7·27	45·0	169·0 ¹
3·75	7·75	48·4	172·5
4·25	8·25	51·5	177·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 110·0°

b) Menge: Anthracen 4·000 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	4·00	100·0	212·5°
0·42	4·42	90·5	207·0
0·92	4·92	81·3	200·5
1·55	5·55	72·1	194·0
2·15	6·15	65·0	188·0
2·86	6·86	58·3	183·0 ¹
3·77	7·77	51·5	176·0
4·55	8·55	46·8	171·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 110·0°

Tabelle II.

System Anthracen—*m*-Dinitrobenzol.

a) Menge: Dinitrobenzol 2·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	89·5°
0·08	2·08	3·5	88·0
0·18	2·18	8·3	84·0 ¹
0·33	2·33	14·2	105·0 ²
0·51	2·51	20·3	129·0
0·76	2·76	27·5	144·0 ²
1·07	3·07	34·9	157·0
1·74	3·74	41·5	170·0
2·00	4·00	50·0	176·0 ²
2·85	4·85	58·8	184·0

¹ Gleichzeitig eutektische Krystallisation.
² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 84·0°

b) Menge: Anthracen 3·000 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	213·0°
0·28	3·28	91·5	210·0
0·64	3·64	82·4	203·5 ¹
0·94	3·94	76·2	200·0
1·46	4·46	67·2	193·0
2·27	5·27	56·9	183·0 ¹
2·83	5·83	51·5	177·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 84·0°

Tabelle III.
System Anthracen — *p*-Dinitrobenzol.

a) Menge: Dinitrobenzol 4·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	4·00	0·0	171·5°
0·20	4·20	4·8	169·0
0·31	4·31	7·2	167·0
0·41	4·41	9·3	166·0
0·52	4·52	11·5	164·0
0·72	4·72	15·1	162·0
0·88	4·88	18·0	159·0
1·14	5·14	22·2	156·0
1·45	5·45	26·6	154·0
1·87	5·87	31·9	149·0
2·34	6·34	36·9	148·0
2·79	6·79	41·1	155·0
3·38	7·38	45·9	161·0
3·79	7·79	48·7	166·0
4·14	8·14	50·9	168·0
4·54	8·54	53·2	170·0
5·20	9·20	56·5	174·5

b) Menge: Anthracen 3·000 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	212·5°
0·13	3·13	95·9	209·5
0·47	3·47	86·5	203·0
0·80	3·80	79·0	196·0
1·65	4·65	67·1	184·0 ¹
2·18	5·18	57·9	175·0
2·89	5·89	52·3	164·5 ¹
3·68	6·68	44·9	159·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 146·0°

Tabelle IV.

System Anthracen—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

a) Menge: Dinitrotoluol 4·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	4·00	0·0	70·5°
0·07	4·07	1·7	69·0
0·22	4·22	5·2	67·5
0·37	4·37	8·5	65·8
0·65	4·65	14·0	90·0
0·86	4·86	17·7	105·0 ¹
1·05	5·05	20·8	112·0
1·44	5·44	26·5	125·0 ¹
1·80	5·80	31·0	136·5
2·39	6·39	34·0	148·5
2·94	6·94	42·4	157·0
3·81	7·81	48·8	167·0
4·39	8·39	52·3	171·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66·0°

b) Menge: Anthracen 4·000 g.

Zusatz von Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	4·00	100·0	212·5°
0·30	4·30	93·0	207·5
0·53	4·53	88·3	204·0 ¹
0·94	4·94	81·0	199·0 ¹
1·33	5·33	75·3	194·0
1·85	5·85	68·4	188·5
2·46	6·46	61·9	182·5 ¹
2·99	6·99	57·2	177·0
4·28	8·28	48·4	166·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 66·0°

Tabelle V.

System Anthracen—1, 3, 5-Trinitrobenzol.

a) Menge: Trinitrobenzol 3·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	121·5°
0·12	3·12	3·9	115·0
0·18	3·18	5·7	116·5
0·27	3·27	8·3	122·0 ¹
0·63	3·63	17·4	142·0
0·89	3·89	22·9	150·0
1·09	4·09	26·7	154·0 ¹
1·34	4·34	30·9	158·0
1·54	4·54	33·9	160·0
1·95	4·95	39·4	164·0
2·35	5·35	43·3	164·5
2·79	5·79	48·2	164·0
3·25	6·25	52·0	165·0 ²
3·66	6·66	55·0	169·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 112·0°² „ „ „ „ 162·0°

b) Menge: Anthracen 3·000 g.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	212·5°
0·07	3·07	97·7	211·5
0·26	3·26	92·0	209·0
0·35	3·35	89·6	207·5
0·51	3·51	85·5	203·0 ¹
0·69	3·69	81·3	199·5
0·90	3·90	76·9	195·0
1·07	4·07	73·7	192·0
1·32	4·32	69·5	187·0
1·73	4·73	63·4	180·0
2·18	4·18	57·9	174·0 ¹
2·49	5·49	54·7	169·0
2·79	5·79	51·8	164·0
2·98	5·98	50·2	163·0
3·46	6·46	46·4	164·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 162·0°

Tabelle VI.

System Anthracen—1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol.

a) Menge: Trinitrotoluol 2·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	81·5°
0·17	2·17	7·8	— 1
0·48	2·48	19·4	106·0
0·88	2·88	30·6	132·0
1·23	3·23	38·1	150·0
1·60	3·60	44·4	163·0
1·92	3·92	49·0	169·0
2·18	4·18	52·2	174·0
2·53	4·53	55·9	178·0
2·90	4·90	59·2	182·0
3·48	5·48	63·5	185·5
3·89	5·89	66·0	188·0
4·31	6·31	68·3	190·0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·0°

b) Menge: Trinitrotoluol 3·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprozente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	81·8°
0·14	3·14	4·5	78·0 ¹
0·22	3·22	6·8	75·0 ²
0·30	3·30	9·1	83·5 ¹
0·44	3·44	12·8	91·5 ¹

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·0°

2 Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.

Zu Tabelle VI.

c) Menge: Anthracen 2·000 g.

Zusatz von Trinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	212·5°
0·32	2·32	86·2	203·0
0·49	2·49	80·3	200·0
0·69	2·69	74·4	195·0
1·02	3·02	66·2	189·0
1·25	3·25	61·5	184·5

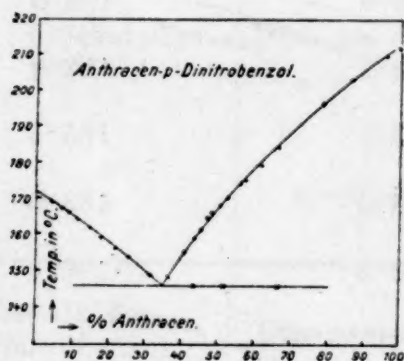


Fig. 3.

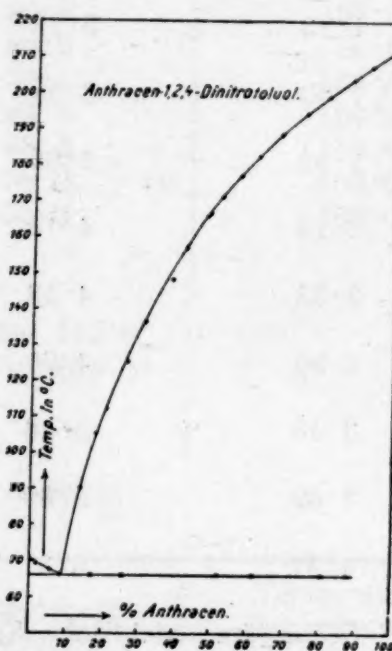


Fig. 4.

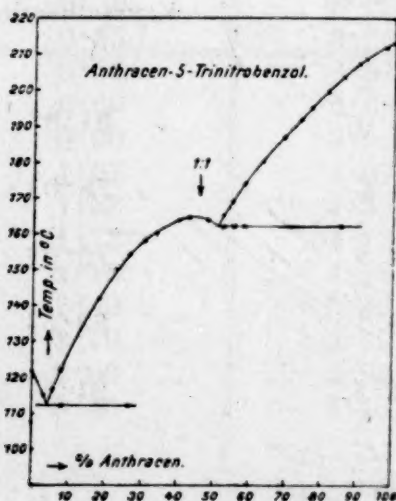


Fig. 5.

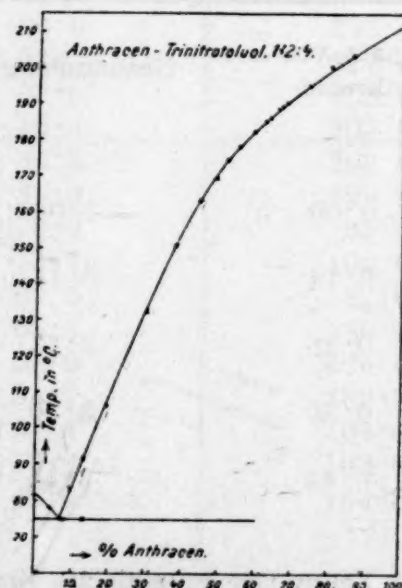


Fig. 6.

II. Die binären Systeme von Anthracen mit Nitrophenolen.

Wie man aus den in den Tabellen VII bis X niedergelegten und in den Figuren 7 bis 10 graphisch dargestellten Versuchen ersieht, liegen in den Systemen

Anthracen — *o*-Nitrophenol,

Anthracen — *p*-Nitrophenol

nur die Schmelzlinien der Komponenten vor, die sich in deren Eutektikum schneiden.

Dasselbe liegt in diesen beiden Systemen bei 44° und 2% Anthracen, beziehungsweise 106° und 6% Anthracen. Demgemäß beobachtet man im gesamten Mischungsgebiet nur eutektische Haltpunkte nur bei je einer Temperatur, die obgenannten beiden Temperaturen entspricht; hingegen beobachtet man im System *m*-Nitrophenol—Anthracen zwei eutektische Horizontale verschiedener Temperatur. In Übereinstimmung hiermit beobachtet man denn auch, wie im besonderen Fig. 9 es zeigt, daß im Zustandsdiagramm außer aus den Schmelzlinien der Komponenten, die Schmelzlinie einer Verbindung vorliegt, die durch ein Maximum bei 187° und einer der äquimolekularen Verbindung mit 56.5% Anthracen entsprechend zusammengesetzten Schmelze verläuft.

Die Eutektika dieser Verbindung mit Nitrophenol, beziehungsweise Anthracen entsprechen den Temperaturen der oberwähnten eutektischen Horizontalen bei 93° , beziehungsweise 186° und Anthracengehalten von 3, beziehungsweise 59%.

Im System 1, 2, 4-Dinitrophenol—Anthracen liegen, wie im besonderen Fig. 10 es zeigt, nur die Schmelzlinien der beiden Komponenten vor, die sich in dem Eutektikum bei 101° und 15.5% Anthracen schneiden.

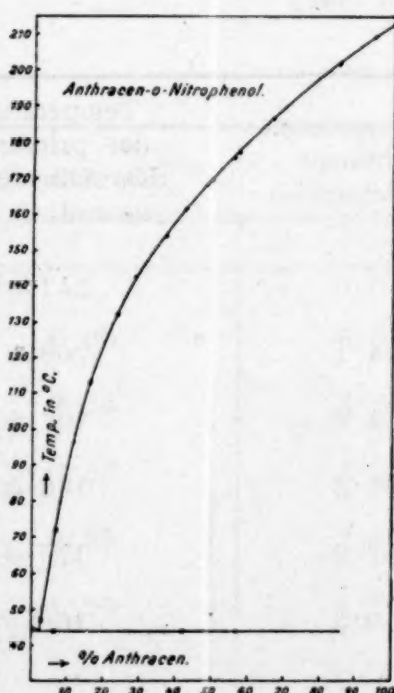


Fig. 7.

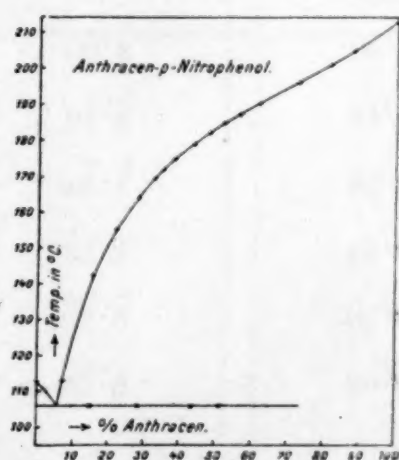


Fig. 8.

Tabelle VII.

System Anthracen — *o*-Nitrophenol.a) Menge: *o*-Nitrophenol 4·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	4·00	0·0	44·5°
0·11	4·11	2·7	47·0
0·29	4·29	6·8	72·0 ¹
0·73	4·73	15·4	113·0
1·26	5·26	24·0	132·0
1·58	5·58	28·3	142·0
2·33	6·33	36·8	154·0
2·97	6·97	42·6	161·0 ¹
3·73	7·73	48·3	168·0
4·95	8·95	55·3	175·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 44·0°

b) Menge: Anthracen 3·000 g.

Zusatz von Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	212·0°
0·19	3·19	94·1	209·0
0·54	3·54	84·8	201·0
1·53	4·53	66·2	186·0
2·20	5·20	57·6	177·0 ¹
3·08	6·08	49·3	169·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 42·0°

Tabelle VIII.
System Anthracen — *p*-Nitrophenol.

a) Menge: Anthracen 3·000 g.

Zusatz von Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	212·5°
0·41	3·41	88·0	204·0
0·68	3·68	81·5	200·5
1·14	4·14	72·6	196·0
1·85	4·85	61·9	190·5
2·30	5·30	56·6	187·5
2·78	5·78	51·9	185·0 ¹
3·19	6·19	48·5	183·0
3·83	6·83	43·9	179·1 ¹
4·73	7·73	38·8	175·0
5·53	8·53	35·2	171·0
6·15	9·15	32·8	169·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·0°

b) Menge: Nitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	113·5°
0·24	3·24	7·4	113·0 ¹
0·53	3·53	15·0	142·0 ¹
0·83	3·83	21·7	155·0
1·20	4·20	28·6	163·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 106·0°

Tabelle IX.
System Anthracen—*m*-Nitrophenol.

a) Menge: Nitrophenol 2·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	95·5°
0·07	2·07	3·4	93·0 ¹
0·18	2·18	8·2	124·0 ²
0·33	2·33	14·2	139·5 ²
0·61	2·61	23·4	156·0
0·93	2·93	31·9	166·0 ²
1·31	3·31	39·4	174·0
1·83	3·83	45·2	179·5
2·10	4·10	51·3	184·5
2·45	4·45	55·1	186·4

1 Gleichzeitig eutektische Krystallisation.
2 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 93·0°

b) Menge: Anthracen 2·000 g.

Zusatz von Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	212·5°
0·25	2·25	88·9	208·0
0·45	2·45	81·7	204·0 ¹
0·84	2·84	70·5	196·0 ¹
1·21	3·21	62·4	189·0 ¹
1·56	3·56	56·2	186·5
1·70	3·70	54·1	186·0
2·41	4·41	45·4	179·5 ²

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 186·0°
2 „ „ „ „ 93·0°

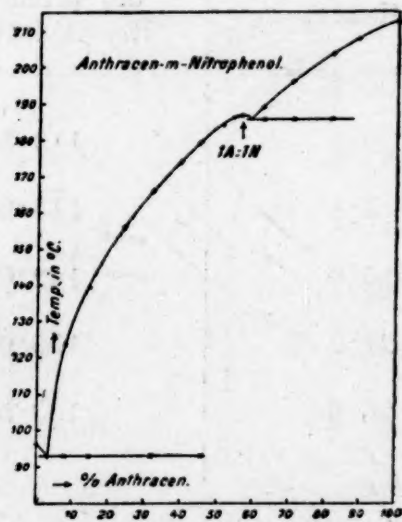


Fig. 9.

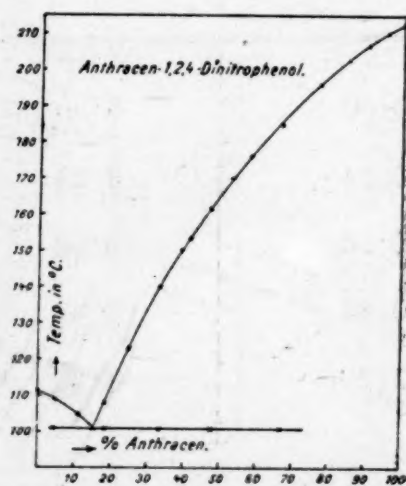


Fig. 10.

Tabelle X.

System Anthracen—1, 2, 4-Dinitrophenol.

a) Menge: Dinitrophenol 3·000 g.

Zusatz von Anthracen	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	111·0°
0·15	3·15	4·8	109·0 ¹
0·38	3·38	11·2	105·0
0·55	3·55	15·5	101·0 ²
0·70	3·70	18·9	108·0 ¹
1·00	4·00	25·0	123·0
1·52	4·52	33·6	140·0 ¹
2·14	5·14	41·6	153·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 100·5° bis 101·0°
² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

b) Menge: Anthracen 2·000 g.

Zusatz von Dinitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Anthracen	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	213·0°
0·09	2·09	95·7	210·5
0·21	2·21	90·5	207·0
0·36	2·36	84·8	203·0
0·61	2·61	76·6	196·0
1·01	3·01	66·5	185·0 ¹
1·44	3·44	58·2	176·5
1·83	3·83	52·8	170·0
2·26	4·26	47·0	162·0 ¹
3·08	5·08	39·4	150·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 100·5° bis 101·0°

Journal des ...

...
...
...
...
...
...
...
...

...
...
...
...
...
...
...
...

[Handwritten signature]

P

Aus

(Mo
Tri
ein
bin
Tri

des
205
zun
der
jede
zu

das
aus
nur
der

Über den Einfluß von Substitution in den Komponenten binärer Lösungsgleichgewichte

XXXV. Mitteilung

Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Pyrogallol, Nitrophenolen, Polynitrobenzolen und den Phenylendiaminen

Von

Robert Kremann, Heinz Hohl und Robert Müller II

Aus dem phys.-chem. Laboratorium am Chemischen Institut der Universität Graz

(Mit 13 Textfiguren)

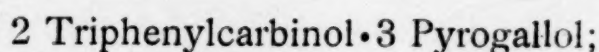
(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1921)

Aus den Untersuchungen von R. Kremann und O. Wlk (Monatshefte für Chemie, 40, 237, 1919) geht hervor, daß das Triphenylcarbinol mit Phenol, sowie mit α -Naphtol und β -Naphtol ein einfaches Eutektikum gibt, mit den Dioxybenzolen aber Verbindungen der Zusammensetzung von 2 Mol Dioxybenzol \cdot 1 Mol Triphenylcarbinol.

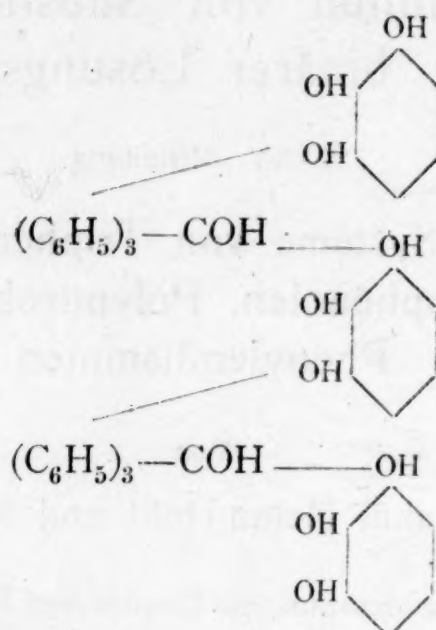
Unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Verbindungsfähigkeit des analogen Trimethylcarbinols (vgl. Monatshefte für Chemie, 40, 205, 1919) müssen wir annehmen, daß am Triphenylcarbinol es zumindest zur Betätigung zweier Valenzzentren kommt, eines an der OH-Gruppe und eines an den benzoiden Resten, von denen jedes sich mit je einer OH-Gruppe je eines Moleküls Dioxybenzol zu verketten vermag.

Es schien uns hier der Vollständigkeit halber von Interesse, das System Pyrogallol—Triphenylcarbinol zu untersuchen. Es ist aus zahlreichen analogen Fällen bekannt, daß sich im Pyrogallol nur selten alle drei Valenzzentren der OH-Gruppe betätigen, sondern infolge sterischer Valenzbehinderung nur ein Teil derselben.

Wie aus dem in Fig. 1 gegebenen Zustandsdiagramm zu ersehen ist, entspricht die Zusammensetzung der hier vorliegenden Verbindung der Formel



d. h. wenn wir im Triphenylcarbinol zwei Valenzzentren annehmen dürfen, sind die Bindungsverhältnisse etwa in der folgenden Weise zu verbildlichen:



Im weiteren schien es uns von Interesse, zu untersuchen, ob und in welcher Weise die Einführung einer Nitrogruppe an Stelle einer zweiten OH-Gruppe die Neigung des Phenols zur Bildung von Verbindungen mit Triphenylcarbinol beeinflussen würde. Es ergibt sich, wie die Figuren 2 und 3 es zeigen, die Einführung einer NO_2 -Gruppe weder in *o*- noch in *p*-Stellung das Phenol befähigt, mit Triphenylcarbinol zu Verbindungen zusammenzutreten. Dies ist nur der Fall bei Einführung der Nitrogruppe in *m*-Stellung, indem, wie Fig. 4 es zeigt, *m*-Nitrophenol mit Triphenylcarbinol eine im Schmelzfluß weitgehend dissoziierte Verbindung, vermutlich der Zusammensetzung 2 Nitrophenol · 1 Triphenylcarbinol, gibt.

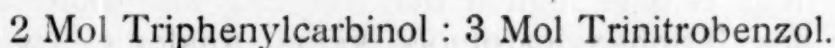
Die Nitrogruppe selbst scheint Triphenylcarbinol gegenüber ein weitaus schwächerer Träger der Verbindungsfähigkeit zu sein als die OH-Gruppe, indem, wie die Figuren 6, 7, 8, 9 und 10 es zeigen, weder *o*-, *m*- und *p*-Dinitrobenzol noch 1, 2, 4-Dinitrotoluol und selbst nicht das Trinitrotoluol mit Triphenylcarbinol Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika geben.

Ersatz der beiden OH-Gruppen der Dioxybenzole durch zwei Nitrogruppen hebt also die Verbindungsfähigkeit Triphenylcarbinol gegenüber restlos auf.

Es ist also die totale Affinität in den Systemen Dinitrobenzol—Triphenylcarbinol zu klein, um den Schwellenwert zu erreichen, der zur Bildung von Verbindungen im festen Zustande nötig ist.

Derselbe wird jedoch erreicht durch Einführung einer dritten Nitrogruppe, indem das Triphenylcarbinol, wie Fig. 11 es zeigt, mit Trinitrobenzol eine homogen schmelzende Verbindung gibt.

Ihre Zusammensetzung ist ganz auffallender Weise analog der der oberwähnten Verbindung von Pyrogallol mit Triphenylcarbinol. Sie entspricht der Formel



Wir dürfen hier also eine Symbasie der drei Nitrogruppen mit den drei OH-Gruppen vermuten und für die Konstitution der Verbindung uns einer analogen Verbildlichung bedienen.

Diese Verbindung bildet sich aber kaum unter Wirkung einer kräftigen Affinität der Komponenten, wofür unter anderem schon ihre von der Äquimolarität abweichende Zusammensetzung spricht. Damit steht jedenfalls im Zusammenhang, daß die Einführung einer CH_3 -Gruppe in das Trinitrobenzol genügt, den Schwellenwert der totalen Affinität soweit herabzusetzen, daß es im System α -Trinitrotoluol—Triphenylcarbinol nicht mehr zur Bildung einer Verbindung, sondern nur zur Ausbildung eines einfachen Eutektikums kommt.

Bei Steigerung der Zahl der in Benzol, beziehungsweise Phenol eingeführten Nitrogruppen tritt also eine steigende Affinität Triphenylcarbinol gegenüber in Erscheinung.

Im Trinitrophenol (Pikrinsäure) wird dieselbe naturgemäß noch größer sein als im Trinitrobenzol. Damit steht in Übereinstimmung, daß im System Pikrinsäure—Triphenylcarbinol eine homogen schmelzende äquimolekulare Verbindung relativ geringer Dissoziation (geringer Abflachung des Maximums) im Schmelzfluß vorliegt, wie das in Fig. 5 dargestellte Zustandsdiagramm es zeigt.

Denn bei stark ausgeprägter Affinität, d. i. bei erheblicher Intensität je eines Valenzkraftfeldes der Komponenten, wird sich eben nur dieses infolge seiner erheblichen Intensität betätigen und die von Haus aus schwächeren Valenzkraftfelder werden vom intensivsten Kraftfeld geradezu geschwächt und unwirksam bleiben. Im besonderen Falle wird sich also im System Triphenylcarbinol—Pikrinsäure nur je ein Valenzkraftfeld der Komponenten betätigen, es also damit zur Bildung einer äquimolekularen Verbindung kommen.

Was das Verhalten der Amine Triphenylcarbinol gegenüber anlangt, geben von einwertigen Aminen nur solche, die den Naphtalinring als Stammkörper enthalten, das α - und β -Naphtylamin, mit Triphenylcarbinol Verbindungen, während ein gleiches bei *p*-Toluidin nicht der Fall ist.

In Analogie mit den Phenolen, wo nur die zweiwertigen, nicht aber die einwertigen mit Triphenylcarbinol Verbindungen liefern, wäre es nicht unmöglich gewesen, daß zwar nicht die einwertigen Amine des Benzols und seiner Derivate, wohl aber die zweiwertigen,

die Phenylendiamine mit Triphenylcarbinol zu Verbindungen zusammentreten.

Die Aufnahme der einschlägigen Zustandsdiagramme ergab aber, wie die Figuren 12 und 13 es zeigen, daß weder das *m*- noch das *p*-Phenylendiamin, ebensowenig wie das einwertige *p*-Toluidin, mit Triphenylcarbinol Verbindungen, sondern nur einfache Eutektika liefern. Es liegt also bezüglich der Neigung zur Bildung von Verbindungen des Triphenylcarbinols keine Analogie zwischen den Phenolen einerseits, den Aminen andererseits vor.

Experimenteller Teil.

I. Das System Pyrogallol—Triphenylcarbinol.

Wie aus den in Tabelle I mitgeteilten und in Fig. 1 wiedergegebenen Versuchsergebnissen zu ersehen ist, liegt in diesem System außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten ein durch ein scharf ausgeprägtes Maximum bei 58% Triphenylcarbinol und 97° laufender, einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast der Schmelzlinie vor.

Da sich für eine Verbindung von

2 Mol Triphenylcarbinol • 3 Mol Pyrogallol

ein Gehalt von 57.9% Triphenylcarbinol berechnet, dürfen wir diese Zusammensetzung als die der Verbindung annehmen. Ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol liegt bei 65° und 70% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Pyrogallol bei 76° und 49% Triphenylcarbinol.

Die beiden Eutektika ergaben sich außer durch die Schnittpunkte der bezüglichen Schmelzlinien aus sekundären, gut ausgeprägten Haltpunkten bei den diesbezüglichen Temperaturen.

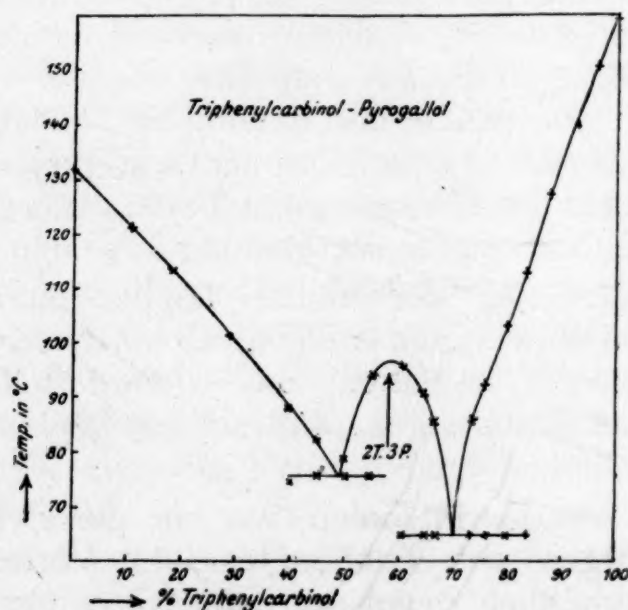


Fig 1.

Tabelle I.
System Triphenylcarbinol—Pyrogallol.

a) Menge: Pyrogallol 2·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	132·0°
0·24	2·24	10·7	121·0
0·44	2·44	18·0	113·0
0·84	2·84	29·6	101·5
1·32	3·32	39·8	88·5 ¹
1·63	3·63	44·9	82·5 ²
2·16	4·16	50·2	79·0 ²
2·43	4·43	54·9	94·0 ²
3·06	5·06	60·5	96·0 ³
3·58	5·58	64·3	90·0 ³
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·0°			
2 > > > > 76·0°			
3 > > > > 65·0°			

b) Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g.

Zusatz von Pyrogallol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	159·0°
0·10	3·10	96·8	151·0
0·23	3·23	92·8	140·0
0·41	3·41	88·0	128·0
0·60	3·60	83·3	113·0 ¹
0·74	3·74	80·5	103·0 ¹
0·94	3·94	76·1	92·0 ¹
1·09	4·09	73·4	86·0 ¹
1·49	4·49	66·8	86·5
1·65	4·65	64·5	91·0
1·97	4·97	60·4	96·0
1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·0°			

II. Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Nitrophenolen.

Aus den in den Tabellen II und III niedergelegten und in den Figuren 2 und 3 graphisch dargestellten Versuchen geht hervor, daß in den Systemen Triphenylcarbinol—*o*-, beziehungsweise *p*-Nitrophenol keine Verbindungen im festen Zustande vorliegen, sondern einfache Eutektika der folgenden Lage: Im System

Triphenylcarbinol—*o*-Nitrophenol bei 41° und 90% *o*-Nitrophenol.
 » —*p*- » » 97 » 63 *p*- »

Im System *m*-Nitrophenol—Triphenylcarbinol liegt, wie die in Tabelle IV wiedergegebenen und in Fig. 4 graphisch dargestellten Versuchsergebnisse es zeigen, zwischen den beiden Schmelzlinien der beiden Komponenten ein von zwei verschiedenen sekundären Haltpunkten konstanter Temperatur bei 84, beziehungsweise 85° und 30, beziehungsweise 40% Triphenylcarbinol eingegrenzter, leicht gegen die Seite der triphenylcarbinolreicheren Schmelzen ansteigende Ast des Schmelzdiagrammes vor, der der primären Abscheidung einer Verbindung beider Komponenten entspricht.

Es handelt sich also um eine inhomogen, unter erheblicher Dissoziation schmelzende Verbindung, die sich durch einen Umwandlungspunkt bei 40% Triphenylcarbinol und 85° auszeichnet, während die thermischen Effekte in den triphenylcarbinolärmeren Schmelzen bei 84°, dem bei dieser Temperatur und 30% Triphenylcarbinol liegenden Eutektikum der Verbindung mit *m*-Nitrophenol entsprechen.

Was die Zusammensetzung dieser Verbindung anlangt, so dürfen wir, da eine *m*-nitrophenolreichere Verbindung als die der Verbindung

2 Mole *m*-Nitrophenol·1 Mol Triphenylcarbinol

entspricht, unwahrscheinlich ist, diese Verbindung als den im Intervall 30 bis 40% Triphenylcarbinol sich primär abscheidenden Bodenkörper ansprechen.

In einer solchen Verbindung berechnet sich ein Triphenylcarbinolgehalt von 48.5%, während sich beispielsweise für die äquimolekulare Verbindung ein solcher von 65% berechnet.

Letzte Verbindung liegt zu weit vom Umwandlungspunkt ab, als daß bei extrapolatorischer Verlängerung der Schmelzlinie der Verbindung dieselbe bei einem solchen Triphenylcarbinolgehalt gegen ein Maximum konvergiert. Dies ist vielmehr der Fall für einen Gehalt, wie es der oben angenommenen Verbindung von 2 Mole *m*-Nitrophenol·1 Mol Triphenylcarbinol entspricht.

Im System mit Pikrinsäure durchläuft, wie aus den in Tabelle V wiedergegebenen und in Fig. 5 dargestellten Versuchsergebnissen

ersichtlich, der außer den Schmelzlinien der Komponenten vorliegende, einer Verbindung beider entsprechende Ast des Zustandsdiagrammes durch ein scharf ausgeprägtes Maximum bei 138.5° und 53% Triphenylcarbinol, das der Zusammensetzung einer äquimolekularen Verbindung beider Komponenten entspricht.

Für eine solche berechnet sich ein Gehalt von 53.2% Triphenylcarbinol. Ihr Eutektikum mit Pikrinsäure liegt bei 110° und 23% Triphenylcarbinol, ihr Eutektikum mit Triphenylcarbinol bei 67% Triphenylcarbinol und 122° .

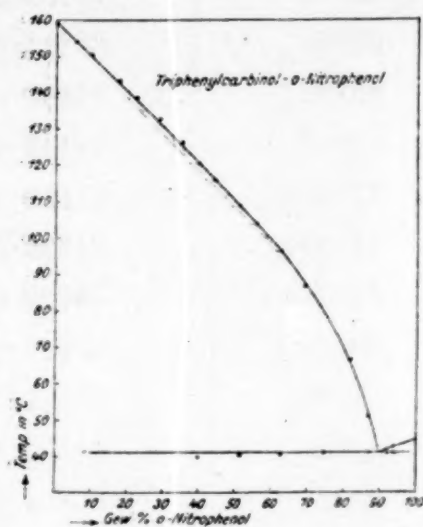


Fig. 2.

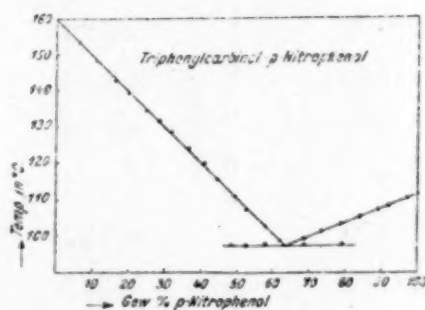


Fig. 3.

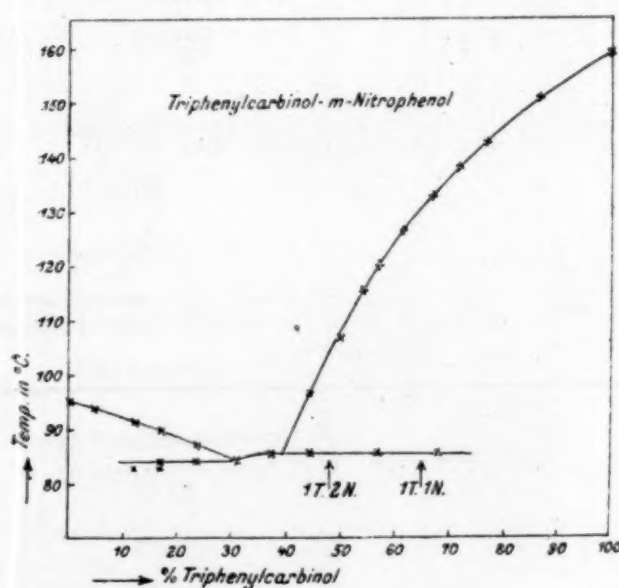


Fig. 4.

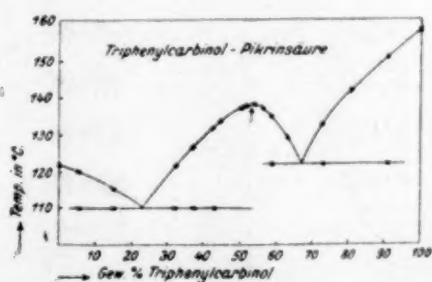


Fig. 5.

Tabelle II.

System Triphenylcarbinol—*o*-Nitrophenol.a) Menge: Triphenylcarbinol 2·408 g. Zusatz von *o*-Nitrophenol.

Zusatz von <i>o</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·408	100·0	159·5°
0·153	2·561	94·0	154·0
0·263	2·671	90·2	150·6
0·515	2·923	82·4	143·0
0·695	3·103	77·6	138·5
0·975	3·383	71·2	132·5
1·280	3·688	65·3	126·0
1·605	4·013	60·0	120·5 ¹
1·943	4·351	55·3	116·0
2·579	4·987	48·3	109·1 ²
3·168	5·576	43·2	104·0
4·045	6·453	37·3	96·5 ²
5·533	7·941	30·3	87·0
7·015	9·423	25·6	79·5 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 40·0°
² „ „ „ „ 40·5°

b) Menge: *o*-Nitrophenol 3·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	44·7°
0·170	3·170	5·4	42·7 ¹
0·247	3·247	7·6	42·0 ¹
0·446	3·446	12·9	51·0 ¹
0·650	3·650	17·8	66·5
1·034	4·034	25·6	80·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 41·0°

Tabelle III.

System Triphenylcarbinol—*p*-Nitrophenol.a) Menge: Triphenylcarbinol 2·500 g. Zusatz von *p*-Nitrophenol.

Zusatz von <i>p</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·500	0·0	159·5°
0·163	2·663	6·1	153·2
0·314	2·814	11·2	147·8
0·497	2·997	16·6	143·0
0·617	3·117	19·8	139·5
0·812	3·312	24·5	134·5
0·995	3·495	28·5	131·5
1·165	3·665	31·8	129·0
1·455	3·955	36·8	124·0
1·741	4·241	41·1	120·0
1·993	4·493	44·4	115·5
2·377	4·877	48·7	110·8 ¹
2·776	5·276	52·6	107·0 ²
3·464	5·964	58·1	102·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 97·5°
² „ „ „ „ 96·8°

b) Menge: *p*-Nitrophenol 3·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>p</i> -Nitrophenol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	111·5°
0·084	3·084	97·2	110·0
0·258	3·258	92·1	108·0
0·378	3·378	88·8	107·0
0·562	3·562	84·2	105·0
0·780	3·780	79·4	103·3 ¹
1·078	4·078	73·6	101·5 ¹
1·374	4·374	68·6	99·0 ¹
1·838	4·838	62·0	98·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 97·5°

Tabelle IV.

System Triphenylcarbinol — *m*-Nitrophenol.

a) Menge: Nitrophenol 2·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	95·5°
0·10	2·10	4·8	94·0
0·28	2·28	12·3	91·0 ¹
0·41	2·41	17·0	89·0 ²
0·63	2·63	24·0	87·0 ²
0·93	2·93	31·7	84·0
1·22	3·22	37·9	85·0
1·61	3·61	44·6	96·0 ³
2·03	4·03	50·4	106·0
2·66	4·66	57·1	120·0 ³
4·05	6·05	67·0	132·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 83·0°
² „ „ „ „ 84·0°
³ „ „ „ „ 85·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g.

Zusatz von <i>m</i> -Nitrophenol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	159·0°
0·31	2·31	86·6	150·0
0·59	2·59	77·2	142·5
0·80	2·80	71·4	138·0
0·96	2·96	67·6	133·0 ¹
1·24	3·24	61·7	126·0 ¹
1·69	3·69	54·2	115·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 85·0°

Tabelle V.

System Triphenylcarbinol—Pikrinsäure.

a) Menge: Pikrinsäure 2·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	0·0	122·0°
0·11	2·11	5·2	120·0 ¹
0·37	2·37	15·2	115·0 ¹
0·95	2·95	32·3	121·5 ¹
1·19	3·19	37·3	126·5 ¹
1·50	3·50	42·8	131·5 ¹
1·63	3·63	44·8	134·0
2·03	4·03	50·3	137·0
2·38	4·38	54·3	138·5
2·85	4·85	58·8	135·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 110·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g.

Zusatz von Pikrinsäure	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	159·0
0·20	2·20	90·9	150·5 ¹
0·47	2·47	80·7	152·0
0·75	2·75	72·4	133·0 ¹
1·19	3·19	63·1	129·0
1·59	3·59	55·7	137·0 ¹
1·69	3·69	51·2	138·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 122·0°² „ „ „ „ 111·0°

III. Die binären Systeme von Triphenylcarbinol mit Nitroderivaten des Benzols, beziehungsweise Toluols.

Wie man aus den in den Figuren 6, 7, 8, 9 und 10 dargestellten und in den Tabellen VI bis X wiedergegebenen Versuchsdaten sieht, gibt Triphenylcarbinol mit den drei isomeren Dinitrobenzolen, 1, 2, 4-Dinitrotoluol sowie mit α -Trinitrotoluol je ein einfaches Eutektikum der folgenden Lage: Im System

Triphenylcarbinol—*o*-Dinitrobenzol bei 102° und 67% *o*-Dinitrobenzol.

Triphenylcarbinol—*m*-Dinitrobenzol bei 82° und 82% *m*-Dinitrobenzol.

Triphenylcarbinol—*p*-Dinitrobenzol bei 132° und 64% *p*-Dinitrobenzol.

Triphenylcarbinol—1, 2, 4-Dinitrotoluol bei 65° und 88% 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Triphenylcarbinol— α -Trinitrotoluol bei 76° und 92% α -Trinitrotoluol.

Im System Trinitrobenzol—Triphenylcarbinol hingegen liegt auf Grund der in Tabelle XI wiedergegebenen Versuche außer den Schmelzlinien der beiden Komponenten, wie im besonderen Fig. 11 es zeigt, ein einer Verbindung beider Komponenten entsprechender Ast des Zustandsdiagrammes vor. Derselbe durchläuft bei einer Verbindung

2 Mole Triphenylcarbinol•3 Mole Trinitrobenzol

für die sich ein Gehalt von 44.9% Triphenylcarbinol berechnet, entsprechenden Zusammensetzung und 134.5° ein Maximum.

Das Eutektikum dieser Verbindung mit Triphenylcarbinol liegt bei 133° und 48% Triphenylcarbinol, das Eutektikum mit Trinitrobenzol bei 112° und 15% Triphenylcarbinol.

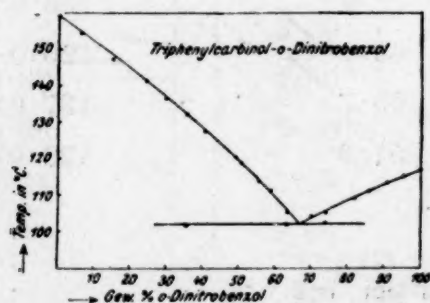


Fig. 6.

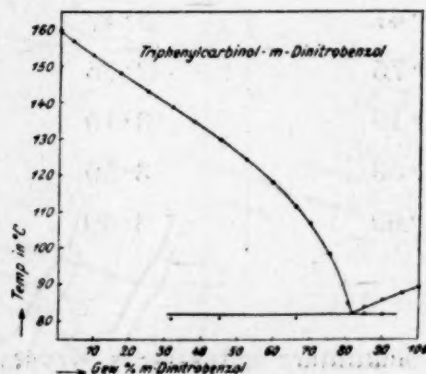


Fig. 7.

Tabelle VI.

System Triphenylcarbinol—*o*-Dinitrobenzol.a) Menge: *o*-Dinitrobenzol 2·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	100·0	116·5°
0·094	2·094	95·5	115·0
0·197	2·197	91·0	113·5
0·332	2·332	85·8	111·0
0·440	2·440	82·0	109·0
0·707	2·707	73·9	105·0 ¹
0·841	2·841	70·4	104·0
1·161	3·161	63·3	105·0 ¹
1·376	3·376	59·2	111·0 ¹
1·619	3·619	55·3	113·5
1·948	3·948	50·7	118·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 102·0°b) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g. Zusatz von *o*-Dinitrobenzol.

Zusatz von <i>o</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>o</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	159·5°
0·130	2·130	6·1	154·0
0·365	2·365	15·4	147·0
0·657	2·657	24·7	141·0
0·825	2·825	29·2	136·0
1·107	3·107	35·6	132·0 ¹
1·362	3·362	40·5	127·0
1·910	3·910	48·9	120·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 101·0°

Tabelle VII.

System Triphenylcarbinol—*m*-Dinitrobenzol.a) Menge: *m*-Dinitrobenzol 2·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	100·0	89·0°
0·091	2·091	95·7	87·8
0·219	2·219	90·1	86·0 ¹
0·357	2·357	84·9	84·0 ¹
0·486	2·486	80·5	85·0
0·647	2·647	75·6	98·5
0·850	2·850	70·2	107·0
1·024	3·024	66·2	111·5 ²
1·384	3·384	59·1	118·0
1·830	3·830	52·2	124·0
2·469	4·469	44·8	129·8 ²
3·410	5·410	37·0	135·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 82·0°
² „ „ „ „ 81·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 1·624 g. Zusatz von *m*-Dinitrobenzol.

Zusatz von <i>m</i> -Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente <i>m</i> -Dinitrobenzol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	1·624	0·0	159·5°
0·060	1·684	3·6	157·0 ¹
0·164	1·788	9·2	153·0
0·337	1·961	17·2	148·5 ²
0·532	2·156	24·7	143·1
0·755	2·379	31·7	139·0 ²
0·974	2·598	37·5	135·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 79·9°
² „ „ „ „ 80·9°

Tabelle VIII.

System Triphenylcarbinol—*p*-Dinitrobenzol.

a) Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g.

Zusatz von Dinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	100·0	159·5°
0·14	3·14	95·6	156·0
0·41	3·41	88·0	150·5
0·68	3·68	81·5	146·0 ¹
1·02	4·02	74·6	140·0
1·28	4·28	70·1	136·0 ¹
1·58	4·58	65·5	133·0
1·89	4·89	61·4	135·0 ¹
2·09	5·09	58·9	137·0 ¹
2·28	5·28	56·8	139·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 132·0°

b) Menge: Dinitrobenzol 3·000 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	171·0°
0·20	3·20	6·3	170·0
0·48	3·48	13·8	168·0
0·67	3·67	18·3	166·0
0·98	3·98	24·6	163·0 ¹
1·28	4·28	29·9	160·0
1·56	4·56	34·2	157·5 ¹
1·73	4·73	36·6	155·0
2·05	5·05	40·6	153·0
2·37	5·37	44·2	150·0 ¹
2·61	5·61	46·5	148·0 ¹
3·26	6·26	52·1	143·0 ¹
3·81	6·81	55·9	140·0 ¹
4·60	7·60	60·5	135·5

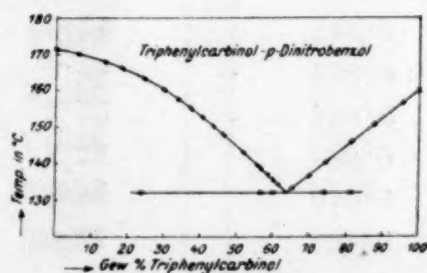
¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 132·0°

Fig. 8.

Tabelle IX.

System Triphenylcarbinol—1, 2, 4-Dinitrotoluol.

a) Menge: 1, 2, 4-Dinitrotoluol 3·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	68·5°
0·106	3·106	96·6	67·8
0·253	3·253	92·2	66·0
0·472	3·472	86·4	70·0 ¹
0·631	3·631	82·6	79·0 ¹
0·867	3·857	77·6	89·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	159·5°
0·187	3·187	5·9	155·0
0·370	3·370	11·0	152·0
0·698	3·698	18·9	146·0

c) Menge: Triphenylcarbinol 2·500 g. Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol.

Zusatz von 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente 1, 2, 4-Dinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·626	3·126	20·0	145·0
0·921	3·421	26·9	140·0
1·159	3·659	31·7	135·0
1·486	3·986	37·3	131·0
1·853	4·353	42·6	126·0 ¹
2·242	4·742	47·3	122·0
2·493	4·993	49·9	119·5
3·334	5·834	57·2	113·5 ¹
4·199	6·699	62·7	107·0
5·519	8·019	68·8	100·0
6·968	9·468	73·6	95·0

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 65·0°

Tabelle X.

System Triphenylcarbinol—1, 2, 4, 6-Trinitrotoluol.

a) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g. Zusatz von Trinitrotoluol.
(Versuche von H. Hohl +.)

Zusatz von Trinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	0·0	159·5°
0·096	2·096	4·6	156·5
0·221	2·221	9·9	153·0
0·350	2·350	14·9	150·5
0·626	2·626	23·8	145·5
0·861	2·861	30·1	143·0
1·150	3·150	36·5	139·0 ¹
1·467	3·467	42·3	136·5
1·721	3·721	46·2	134·5 ¹
2·029	4·029	50·4	132·0
2·325	4·325	53·8	130·0 ²
2·677	4·677	57·2	129·5
3·214	5·214	61·6	126·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 75·0°
² „ „ „ „ 75·5°

b) Menge: Trinitrotoluol 2·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.
(Versuche von H. Hohl +.)

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprocente Trinitrotoluol	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·000	100·0	81·0°
0·078	2·078	96·2	79·0 ¹
0·149	2·149	91·2	84·0 ¹
0·348	2·348	85·2	102·5
0·480	2·480	80·7	110·0
0·638	2·638	75·8	116·0 ¹
0·933	2·933	68·2	123·0
1·355	3·355	59·6	127·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

Zu Tabelle X.

c) Menge: Triphenylcarbinol 2·000 g.
(Versuche von R. Müller II o.)

Zusatz von Trinitrotoluol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	2·00	100·0	159·0°
0·15	2·15	93·0	154·5
0·38	2·38	84·0	150·0
0·72	2·72	73·5	143·0
1·01	3·01	66·5	139·0
1·18	3·18	62·9	137·0
1·33	3·33	60·1	135·5
1·68	3·68	54·4	133·0
2·12	4·12	48·6	130·0
2·80	4·80	41·7	126·5 ¹
3·38	5·38	37·2	124·0
5·90	7·90	25·3	114·0
7·12	9·12	21·9	111·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

d) Menge: Trinitrotoluol 3·000 g.
(Versuche von R. Müller II o.)

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0·00	3·00	0·0	81·0°
0·19	3·19	5·9	78·0
0·40	3·40	11·8	89·0 ¹
0·50	3·50	14·3	97·0 ¹
0·71	3·71	19·1	107·0
1·20	4·20	28·6	118·0 ¹
1·74	4·74	36·7	123·5
2·15	5·15	41·8	126·5 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 76·0°

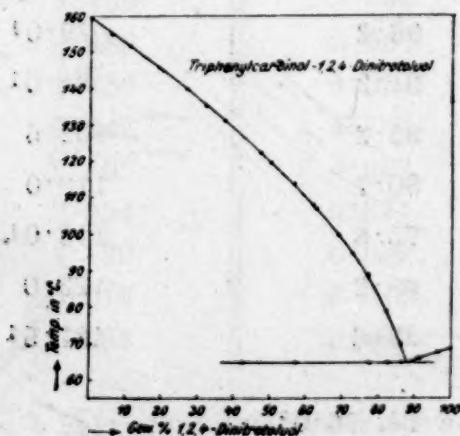


Fig. 9.

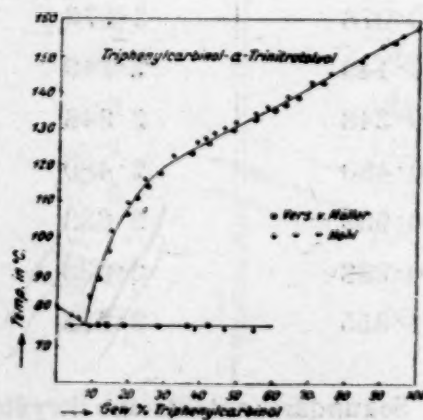


Fig. 10.

Tabelle XI.
System Triphenylcarbinol—Trinitrobenzol.

a) Menge: Trinitrobenzol 1.720 g.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0.00	1.72	0.0	121.5°
0.10	1.82	5.5	119.0 ¹
0.26	1.98	13.1	114.0 ¹
0.46	2.18	21.1	118.0
0.68	2.40	28.3	124.0 ¹
1.01	2.73	37.0	131.0 ¹
1.32	3.04	43.4	134.0
1.57	3.29	47.7	133.0 ²
1.99	3.71	53.7	136.0 ³

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 112.0°
2 Gleichzeitig eutektische Krystallisation
3 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 133.0°

b) Menge: Triphenylcarbinol 2.000 g.

Zusatz von Trinitrobenzol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent Triphenylcarbinol	Temperatur der primären Krystallisation
0.00	2.00	100.0	159.0°
0.13	2.13	93.9	155.0
0.33	2.33	85.9	151.0 ¹
0.52	2.52	79.4	148.0
0.83	2.83	70.7	145.0
1.09	3.09	64.7	142.0
1.30	3.30	60.6	140.0 ¹
1.72	3.72	53.8	136.0 ¹
1.97	3.97	50.4	134.0
2.22	4.22	47.5	133.0

1 Sekundäre eutektische Krystallisation bei 133.0°

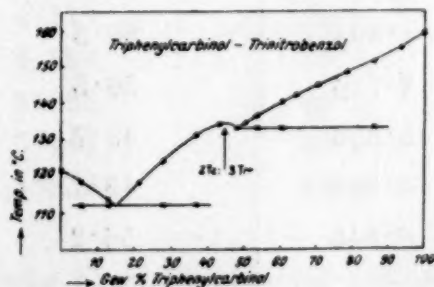


Fig. 11.

IV. Die Systeme von Triphenylcarbinol mit den Phenylendiaminen.

Wie aus den in den Tabellen XII und XIII wiedergegebenen und in den Figuren 12 und 13 graphisch dargestellten Versuchsergebnissen zu ersehen ist, liegen in den Systemen von Triphenylcarbinol mit *p*- und *m*-Phenylendiamin nur die Schmelzlinien der Komponenten vor, die sich in den diesbezüglichen Eutektika bei 118°, beziehungsweise 59·5° und 67, beziehungsweise 10% Triphenylcarbinol schneiden.

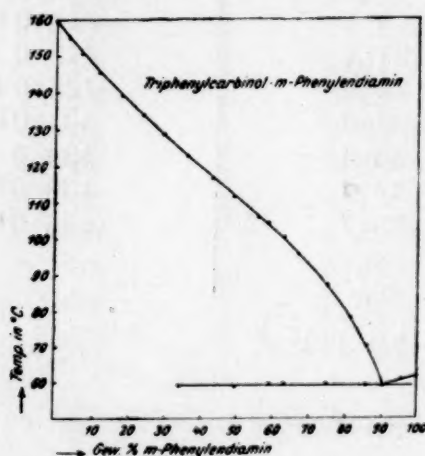


Fig. 12.

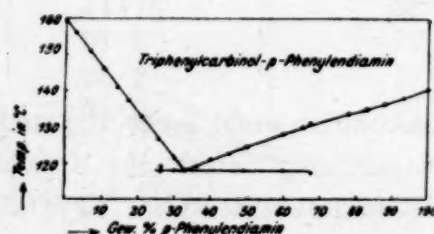


Fig. 13.

Tabelle XII.

System Triphenylcarbinol—*m*-Phenylendiamin.

a) Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g. Zusatz von *m*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>m</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	159·5°
0·101	3·101	3·3	155·0
0·222	3·222	6·9	151·0
0·415	3·415	12·1	146·0
0·663	3·663	18·1	139·0
0·942	3·942	23·9	134·0
1·304	4·304	30·3	128·5
1·726	4·726	36·5	122·5
2·326	5·326	43·7	116·5
2·892	5·892	49·1	111·5 ¹
3·845	6·845	56·2	105·5

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 58·9°

Zu Tabelle XII.

b) Menge: Phenylendiamin 3·000 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>m</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	100·0	62·0°
0·131	3·131	95·8	61·0
0·315	3·315	90·5	59·6 ¹
0·496	3·496	85·8	70·0 ²
0·679	3·679	81·5	78·0
0·986	3·986	75·3	87·0 ²
1·445	4·445	67·5	95·5
1·746	4·746	63·2	100·0 ²
2·074	5·074	59·1	104·0 ²

¹ Gleichzeitig sekundäre eutektische Krystallisation.
² Sekundäre eutektische Krystallisation bei 59·8°.

Tabelle XIII.

System Triphenylcarbinol—*p*-Phenylendiamin.a) Menge: Triphenylcarbinol 3·000 g. Zusatz von *p*-Phenylendiamin.

Zusatz von <i>p</i> -Phenylendiamin	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	3·000	0·0	159·5°
0·083	3·083	3·7	156·0
0·221	3·221	6·9	151·0
0·320	3·320	9·7	146·0
0·486	3·486	13·9	141·0
0·624	3·624	17·2	137·5 ¹
0·783	3·783	20·7	133·0 ²
1·055	4·055	26·0	127·0 ¹
1·273	4·273	29·8	121·0 ¹
1·511	4·511	33·5	118·0 ²
1·683	4·683	35·9	119·0
2·023	5·023	40·3	121·0
2·443	5·443	44·9	122·5
2·877	5·877	49·0	124·0 ¹

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 118·0°.
² Gleichzeitig eutektische Krystallisation.

Zu Tabelle XIII.

b) Menge: *p*-Phenylendiamin 2·383 g. Zusatz von Triphenylcarbinol.

Zusatz von Triphenylcarbinol	Gesamtmenge	Gewichtsprozent <i>p</i> -Phenylendiamin	Temperatur der primären Krystallisation
0·000	2·383	100·0	140·0°
0·187	2·570	92·7	137·5
0·330	2·713	87·8	136·0
0·492	2·875	82·9	134·5
0·682	3·065	77·8	133·0
1·141	3·524	67·6	130·5 ¹
1·248	3·631	65·6	129·5
1·573	3·956	60·2	128·0 ²

¹ Sekundäre eutektische Krystallisation bei 117·0°

² „ „ „ „ 118·0°

Zu

auf
die
Flüs
Alka
(2 C
Otto
schü
H. B
sich
der
sich
(2 C
sehr
Pub
Amr
daß
setz

Zur Kenntnis der reduzierenden Wirkungen der arsenigen Säure

Von

Moritz Kohn

(Aus dem Chemischen Laboratorium der Wiener Handelsakademie)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. März 1921)

Über die Einwirkung von ammoniakalischen Kupferlösungen auf Arsentrioxyd teilt Bonnet¹ mit, daß das Kupferoxyd durch die arsenige Säure nur teilweise in Oxydul verwandelt wird, die Flüssigkeit noch immer stark blau bleibt und erst auf Zusatz von Alkalilauge farblos wird. Sharples² betont, daß Scheeles Grün ($2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$) nicht, wie in mehreren Sammelwerken (Graham-Otto³, Fehlings Handwörterbuch⁴) angegeben wird, in überschüssigem Ammoniak sich farblos, sondern wie dies auch H. Rose⁵ in seinem Handbuche der analytischen Chemie anführt, sich mit blauer Farbe löst und sogar durch anhaltendes Kochen der blauen Lösung nicht zersetzt wird. In gleichem Sinne spricht sich Reichard⁶ aus. Er konnte feststellen, daß das Kupferarsenit ($2\text{CuO} \cdot \text{As}_2\text{O}_3$) mit Ammoniak eine blaue Lösung bildet, die indes sehr beständig ist und selbst Siedehitze verträgt. Einer späteren Publikation Reichards⁷ ist zu entnehmen, daß Arsentrioxyd, in Ammoniak gelöst, Kupferhydroxyd mit blauer Farbe aufnimmt und daß dieses Gemisch auch beim Kochen mit Kalilauge nicht zersetzt wird.

¹ Poggendorfs Annalen, 1836 (37. Band), 302.

² Chem. News 36, 132. Referiert im Jahresbericht für Chemie 1877; 1231.

³ III. Abteilung der 4. Auflage 557.

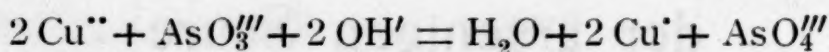
⁴ Erster Band 783.

⁵ I. Bd., p. 370 (1851).

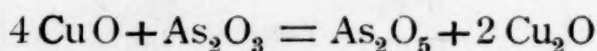
⁶ Berliner Berichte 27 (1894) 1021.

⁷ Berliner Berichte 30 (1897) 1914.

Es ließ sich nachweisen, daß ammoniakalische, arsenige Säure enthaltende Kupfersulfatlösungen beim Erhitzen im geschlossenen Rohre im siedenden Wasserbade so gut wie vollständig reduziert werden. Das Gemisch entfärbt sich sehr weitgehend und besitzt nach beendeter Erhitzung nur eine äußerst schwache blaue Färbung. Öffnet man sodann die Röhren, wobei unter dem Einfluß des Luftsauerstoffes rasch intensive Bläuung eintritt und bestimmt die gebildete Arsensäure, so wird viel mehr Arsensäure gefunden als der vollständigen Reduktion der komplexen Kupriverbindung im Sinne der Gleichung



oder



entspricht.

Die Entstehung dieser beträchtlichen, das theoretisch Berechnete übersteigenden Arsensäuremengen erklärt sich so, daß die Oxydation der ammoniakalischen Kuproverbindung zur Kupriverbindung den Luftauerstoff für die Oxydation der unveränderten, überschüssigen arsenigen Säure zu Arsensäure aktiviert.

13.4163 g krystallisiertes reinstes Kupfersulfat wurden im 100 cm³ fassenden Meßkolben in Wasser gelöst. Für die beiden folgenden Versuche wurden je 10 cm³ dieser Lösung, mithin 1.3416 g CuSO₄ + 5 H₂O verwendet.

I. 10 cm³ der Kupfervitriollösung wurden in eine Einschmelzröhre gebracht, 50 cm³ konzentriertes wässriges Ammoniak und 1.6 g As₂O₃ zugegeben, die Röhre geschlossen und das Gemisch im siedenden Wasserbade erhitzt, bis es nahezu völlig entfärbt war.

II. 10 cm³ der Kupferlösung mit 52 cm³ NH₃ und hierauf mit 1.8 g Jodkalium versetzt, 1.6 g As₂O₃ zugegeben und im geschlossenen Rohre im Wasserbade erhitzt, bis eine weitere Entfärbung nicht mehr zu beobachten war.

Nach dem Erkalten wurden beide Röhren geöffnet, der ganz schwach blaue Inhalt in Bechergläser entleert, mit Wasser nachgespült und nachdem die Flüssigkeiten wiederum die ursprüngliche blaue Farbe angenommen hatten, mit je 5 g Chlorammon versetzt und mit überschüssiger Magnesiamixtur¹ gefällt. Nach 12 Stunden wurde das Magnesiumammoniumarseniat im Goochtiiegel abgesaugt und mit verdünntem Ammoniak nachgewaschen. Die Arsensäure wurde in dem Niederschlag jodometrisch bestimmt, indem das von Rosenthaler² bei den Alkaliarseniaten empfohlene Verfahren benützt wurde. Zu diesem Zwecke wurden die Goochtiiegel samt

¹ Nach Treadwell's Angaben, Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie, 2. Bd., 5. Auflage 1911, 171. Fußnote, hergestellt.

² Zeitschrift für analytische Chemie, 45, 596 (1906).

der ganzen Asbestfüllung entleert, mit Wasser vollständig ausgespült, Jodkalium und Salzsäure hinzugefügt und schließlich das abgeschiedene Jod mit $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung titriert.

Bei I wurden 88·83, bei II 82·91 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung verbraucht. 1 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung zeigt 0·00495 g As_2O_3 an, welches zu As_2O_5 oxydiert worden war. Demnach sind bei I 0·4397 g, bei II 0·4104 g As_2O_3 oxydiert worden, während bei einer Umsetzung im Sinne der eingangs erwähnten Gleichung durch 1·34163 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 0·2659 g As_2O_3 hätten oxydiert werden sollen.

Die folgenden Versuche zeigen ebenfalls, daß stets mehr Arsensäure gefunden wird als die stöchiometrischen Verhältnisse fordern, beweisen aber auch, daß die Herabsetzung der Hydroxylionenkonzentration die reduzierende Wirkung der arsenigen Säure auf Kupfersulfat in ammoniakalischer Lösung verhindert

- I. 5 cm^3 einer Kupfervitriollösung, enthaltend 0·4333 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 10 g Chlorammon, 0·6 g As_2O_3 und 30 cm^3 konzentriertes, wässriges Ammoniak wurden im Einschmelzrohre im siedenden Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Das Gemisch hatte sich in seiner Farbe nicht verändert, sondern war intensiv blau geblieben.
- II. 5 cm^3 derselben CuSO_4 -Lösung, enthaltend 0·4333 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 0·6 g As_2O_3 und 30 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden in eine Röhre eingeschmolzen und gleichzeitig mit I im siedenden Wasserbade 3 Stunden erhitzt. Hier war schon nach einer Stunde fast vollständige Entfärbung eingetreten. Nach dem Erkalten wurden beide Röhren geöffnet, der Inhalt in Bechergläser entleert, die Röhren mit Wasser ausgespült, bei II wurden 10 g Chlorammon eingetragen, worauf beide Lösungen mit überschüssiger Magnesiamixtur versetzt wurden. Es wurde 12 Stunden stehen gelassen, die in beiden Bechergläsern abgeschiedenen Niederschläge in Goochtiiegeln abgesaugt und die Arsensäure jodometrisch in der bereits beschriebenen Weise bestimmt. Bei Versuch I hatte sich allerdings nur ein minimaler Niederschlag ausgeschieden. Bei I betrug die verbrauchte Thiosulfatlösung 0·99 cm^3 , bei II 34·55 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung. Bei I sind demnach 0·0048 g As_2O_3 , bei II 0·1710 g As_2O_3 oxydiert worden, während theoretisch durch 0·4333 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$ sich hätten 0·08589 g As_2O_3 oxydieren sollen.

Ähnliche Ergebnisse lieferten die folgenden Versuche:

- I. 10 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend 0·8490 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 1 g As_2O_3 , 60 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden im Einschmelzrohre $2\frac{1}{2}$ Stunden im siedenden Wasserbad erhitzt.
- II. 10 cm^3 derselben CuSO_4 -Lösung, enthaltend 0·8490 g $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 0·3 g As_2O_3 , 60 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak im Einschmelzrohre im siedenden Wasserbade $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt.
- III. 10 cm^3 derselben Lösung, enthaltend 0·8490 $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$, 1 g As_2O_3 , 10 g Ammoniumsulfat, 60 cm^3 konzentriertes wässriges Ammoniak wurden im Einschmelzrohre im siedenden Wasserbade $2\frac{1}{2}$ Stunden erhitzt.

Bei I und II war der Röhreninhalt nahezu vollständig entfärbt; bei III war er intensiv blau geblieben. Nach dem Erkalten wurden alle drei Röhren geöffnet, der Inhalt in Bechergläser entleert, die Röhren mit Wasser nachgespült. In die Bechergläser, in welche der Inhalt der Röhren I und II entleert wurde, war noch vor Öffnung der Röhren je 10 g Ammoniumsulfat eingewogen worden. Für die Fällung jedes Röhreninhaltes wurden 30 cm^3 Magnesiamixtur verwendet. In allen drei Versuchen war das Flüssigkeitsvolum

nach dem Zusatz der Magnesiamixtur 840 cm^3 . Nach 12 Stunden wurde das Magnesiumammoniumarseniat abgesaugt und die jodometrische Arsensäurebestimmung vorgenommen. Bei I wurden 48.17 cm^3 , bei II 41.95 cm^3 , bei III 1.38 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung verbraucht.

Bei I sind mithin 0.2384 g , bei II 0.2076 g , bei III 0.0068 g As_2O_3 oxydiert worden, während die Theorie die Oxydation von 0.1683 g As_2O_3 fordert.

Es blieb nun noch übrig darzutun, daß bei der Oxydation ammoniakalischer Kuprosalzlösungen durch den Luftsauerstoff gleichzeitig arsenige Säure zu Arsensäure oxydiert wird. Engler und Wöhler¹ erwähnen zwar in ihrer bekannten Arbeit über pseudokatalytische Sauerstoffübertragung, daß Kupfer in Gegenwart von Ammonkarbonat den Luftsauerstoff für die Oxydation der arsenigen Säure zu Arsensäure aktiviert. Leider fehlen jedoch hierfür jegliche experimentelle Belege.

Die folgenden Versuche werden daher nicht überflüssig erscheinen:

Es ist gezeigt worden, daß elementares Arsen auf ammoniakalische Kupferlösungen zunächst unter Reduktion zur Kuproverbindung einwirkt, später aber auch aus der Kuproverbindung Kupfer² ausscheidet. Wenn daher eine Kupriammonsulfatlösung in Gegenwart von Ammonsulfat und Ammoniak mit pulverigem Arsen bei Luftzutritt stehen bleibt, wird zunächst Bildung von arseniger Säure und Kuproammonsulfat erfolgen; die Kuproverbindung wird rasch durch den Luftsauerstoff zur Kupriverbindung oxydiert. Eine reduzierende Wirkung der arsenigen Säure auf die Kupriverbindung ist nach den vorangehenden Darlegungen wegen des Arbeitens bei gewöhnlicher Temperatur und der durch den Ammonsulfatzusatz herabgesetzten Konzentration der Hydroxylionen ausgeschlossen.

Wenn es demnach gelingt, Arsensäure nachzuweisen, muß diese gleichzeitig bei der Oxydation der Kuproverbindung zur Kupriverbindung durch den Luftsauerstoff aus der arsenigen Säure entstanden sein.

25 cm^3 CuSO_4 -Lösung, enthaltend 1.7957 g $\text{CuSO}_4 + 5\text{ H}_2\text{O}$, 15 g Ammonsulfat, 50 cm^3 Wasser, 25 cm^3 Ammoniak, 0.2720 g Arsentrioxyd blieben unter Zusatz von 0.8 g pulverigem Arsen im lose verschlossenem Kolben 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Hierauf wurde rasch durch einen Goochtiigel filtriert und im klaren Filtrat die Arsensäure mit Magnesiamixtur gefällt. Die jodometrische Arsensäurebestimmung in dem in reichlicher Menge ausgefallenen Niederschlag ergab einen Verbrauch von 128.82 cm^3 $\frac{1}{10}$ -norm. Thiosulfatlösung. Somit sind 0.6377 g As_2O_3 zu Arsensäure oxydiert worden.

¹ Zeitschrift für anorganische Chemie, 29, 18.

² Vgl. meine gleichzeitig erscheinende Abhandlung: Zum Verhalten ammoniakalischer und alkalischer Kupferlösungen.

Auch durch die Einwirkung von Kupferwolle bei gewöhnlicher Temperatur kann die Reduktion der Kuprerverbindung zur Kuprostufe bei gewöhnlicher Temperatur bewirkt und die gleichzeitige Entstehung von Arsensäure bei der Oxydation der komplexen Kuproverbindung durch den Luftsauerstoff festgestellt werden.

- I. 5 cm³ CuSO₄-Lösung, enthaltend 0.4245 g CuSO₄ + 5 H₂O, 1 g Kupferwolle, 15 g Ammoniumsulfat, 10 cm³ konzentriertes wässriges Ammoniak, 0.5494 g As₂O₃ und 50 cm³ Wasser blieben in einem verschlossenen Kolben, dessen Stoppel zeitweise gelüftet wurde, um Luftsauerstoff zutreten zu lassen, stehen, bis die Kupferwolle vollständig verschwunden war.
- II. 55 cm³ derselben Kupferlösung wie bei I, 110 cm³ konzentriertes wässriges Ammoniak, 12 g Ammoniumsulfat und 0.5538 g As₂O₃ blieben in einem gleich großen Kolben, wie er bei Versuch I zur Benützung kam, 48 Stunden unter häufigem Lüften des Stoppels und Umschütteln stehen. Auch bei I wurde erst 48 Stunden nach Beginn des Versuches an die Arsensäurebestimmung geschritten. Jede der beiden Lösungen wurde über Asbest in einem Goochtiiegel abgesaugt, jedes der beiden Filtrate auf 500 cm³ mit Wasser verdünnt und dann mit 35 cm³ Magnesiamixtur versetzt. Bei I war sofort ein starker Niederschlag ausgefallen. Beide Lösungen blieben wieder 48 Stunden stehen. Hierauf wurde das Magnesiumammoniumarseniat in Goochtiiegeln abgesaugt und im Niederschlag die Arsensäurebestimmung auf jodometrischem Wege vorgenommen. Bei I wurden 86.36 cm³, bei II 0.39 cm³ 1/10-norm. Thiosulfatlösung verbraucht. Somit sind bei I 0.4274 g As₂O₃, also 77.7 % des verwendeten Arsentrioxyds, bei II 0.0020 g As₂O₃, also 0.4 % des verwendeten Arsentrioxyds oxydiert worden.

Durch die Probe von Reinsch¹ gefälltes Arsenkupfer kann bei der Einwirkung von Luftsauerstoff in Gegenwart von Chlorammon und Ammoniak ziemlich vollständig zu Arsensäure oxydiert werden. Schon Reinsch hat Ammoniak auf das mit Arsenkupfer bedeckte Kupfer wirken lassen. Er hat beobachtet, daß der Überzug vom Kupfer sich abtrennt und in Flitterchen loslöst.

1.5 g Kupferwolle, 0.3513 g As₂O₃, 20 cm³ konzentrierte Salzsäure und 40 cm³ Wasser wurden im siedenden Wasserbade im geschlossenen Rohre 2 Stunden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Röhreninhalt über Asbest abgesaugt und die das Arsenkupfer enthaltende Kupferwolle mit Wasser nachgewaschen. Durch Schütteln mit einer Lösung von 5 g Chlorammon, 50 cm³ Ammoniak und 130 cm³ Wasser unter Luftzutritt wurde der Inhalt des Filters (Kupfer und Arsenkupfer) vollständig in Lösung gebracht. Nachdem der Asbest durch Filtration entfernt war, wurde das Filtrat mit Magnesiamixtur gefällt und im Magnesiumammoniumarseniat die jodometrische Arsensäurebestimmung vorgenommen. Es wurden 63.18 cm³ 1/10-norm. Thiosulfatlösung verbraucht. Somit sind 0.3127 g As₂O₃ zu Arsensäure oxydiert worden.

¹ Fresenius, Qualitative Analyse, 16. Auflage, 1895, p. 235.

Die vorliegende Untersuchung hat somit die folgenden Ergebnisse geliefert:

I. Arsenige Säure wirkt auf Kupfersulfat in Gegenwart von Ammoniak unter geeigneten Bedingungen reduzierend zur Kuproverbindung unter Bildung von Arsensäure.

II. Wird, nachdem die Kuprolösung durch Oxydation mit Luftsauerstoff in die Kupristufe übergegangen ist, die Arsensäure bestimmt, so wird immer mehr Arsensäure gefunden als theoretisch zu erwarten ist.

III. Herabsetzung der Konzentration der Hydroxylionen durch Zusatz von Ammonsalzen hindert den Reduktionsvorgang.

IV. Der Grund für die Bildung der großen, das theoretisch Berechnete übersteigenden Arsensäuremengen liegt darin, daß die Oxydation der ammoniakalischen Kuprolösung zur Kupristufe den Luftsauerstoff für die Oxydation der noch unverändert gebliebenen arsenigen Säure zur Arsensäure aktiviert.
